I.

Über den Einfluss des Kathodenpotentials auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen.

II.

Über die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins.

INAUGURAL-DISSERTATION
verfasst und der
Hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt am 10. Juli 1903
von

Kurt Naumann
aus Plottendorf.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. J. Tafel während der Jahre 1901 und 1902 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *J. Tafe* für die mir während der Ausführung dieser Untersuchung erteilten Ratschläge und Unterstützungen sowie für das mir allezeit entgegengebrachte grosse Wohlwollen und Vertrauen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über den Einfluss des Kathodenpotentials auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen.

Unter elektrolytischer Reduktion in präparativem Sinne versteht man die Ausnützung des an der Kathode beim Stromdurchgang stattfindenden Vorgangs zum Zwecke einer Reduktion. Meist besteht dieser Kathodenvorgang in einer Entladung von Wasserstoffionen; man verfährt dann so, dass man den Elektrolyten durch eine poröse Thonwand in 2 Teile trennt, in den einen Raum die Anode, in den anderen die Kathode bringt und nun den Kathodenraum ausserdem mit der Substanz beschickt, die reduziert werden soll. Es wird dann bei einer bestimmten Stromstärke an der Kathode nicht soviel Wasserstoff gasförmig entwickelt, als dem Faraday'schen Gesetze entspricht, sondern ein Teil davon zur Reduktion der Substanz verbraucht, und durch Vergleichen des Volumens des innerhalb einer gewissen Zeit entwickelten Wasserstoffgases mit dem sich nach dem Faraday'schen Gesetze errechnenden erhält man ein Maass für die stattfindende Reduktion. Denn die Differenz der beiden Wasserstoffvolumina ergiebt direkt die Menge Wasserstoff, die innerhalb der betreffenden Zeit zur Reduktion verbraucht wurde.

Die elektrolytische Reduktion als präparative Methode, die früher hauptsächlich zur Reduktion der aromatischen Nitrokörper

angewandt worden ist, hat vor einigen Jahren eine wichtige Erweiterung dadurch erfahren, dass es Hrn. Prof. *Tafel* gelang, Körper zu reduziren, welche bis dahin den rein chemischen Reduktionsmitteln widerstanden hatten, und zwar zählen zu diesen „schwer reduzirbaren Substanzen“ insbesondere Amide und Imide organischer Säuren und speziell eine Reihe von Oxypurinen. Der wesentliche Punkt des neuen Verfahrens war die Verwendung von Blei oder Quecksilber als Kathodenmaterial, denn nur damit gelang die Reduktion der oben erwähnten Substanzen.[1]) Andrerseits wurde eine im Gang befindliche Reduktion stark herabgedrückt oder auch vollkommen gehindert, wenn während des Prozesses eine geringe Menge eines andren Metalles in den Kathodenraum eingeführt wurde. Besonders schädlich wirkten in dieser Beziehung Spuren von Platinsalzen. Hand in Hand mit dem Aufhören der Reduktion wurde dann in solchen Fällen ein Abfall der Klemmspannung des Elektrolyseurs beobachtet.

Den Grund für diese Thatsachen suchte *Tafel* deshalb in einer Erscheinung, die auch gerade damals näher studirt wurde, nämlich in der sogenannten „kathodischen Überspannung“ der Metalle.[2]) Es war schon lange bekannt, dass die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Flüssigkeit bei der Elektrolyse verdünnter Säuren in hohem Maasse abhängig ist von der Natur des als Kathode verwandten Metalles. Systematisch untersuchte nun *Caspari* diese Frage in folgender Weise:[2]) Er begann die Elektrolyse einer Normal-Schwefelsäure unter Verwendung irgend eines Metalls als Kathode mit äusserst geringen Stromstärken und beobachtete unter allmählicher Erhöhung der angelegten Spannung den Punkt, bei welchem die ersten Wasserstoffbläschen sichtbar wurden. Bei diesem Punkte maass er die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einer mit ihr durch die Schwefelsäure in Verbindung gebrachten, mit Wasserstoff

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).
[2]) Ztschr. f. phys. Ch. 30, 89 (1899).

gesättigten platinirten Platinelektrode, also einer reversiblen Wasserstoffelektrode. Es zeigte sich dabei, dass die Kathode immer negativ gegen die Wasserstoffelektrode war, und diese Potentialdifferenz nannte *Caspari* die kathodische Überspannung des betreffenden Metalles. Es soll also im weiteren unter der kathodischen Überspannung eines Metalls in einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Stromdichte die Potentialdifferenz dieser Kathode gegenüber einer reversiblen Wasserstoffelektrode verstanden werden.

Die Resultate *Casparis* in Bezug auf die wichtigsten Metalle sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Platin, platinirt	0.005	Volt
Gold	0.02	—
Silber	0.15	—
Nickel	0.21	—
Kupfer	0.23	—
Cadmium	0.48	—
Zinn	0.53	—
Blei	0.64	—
Quecksilber	0.78	—

Es fällt nun sofort auf, dass diejenigen Metalle die höchste Überspannung besitzen, die allein brauchbar für die elektrolytische Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen sind, und dass Platin, welches ja am störendsten auf die Reduktion wirkt, auch die kleinste Überspannung besitzt. *Tafel* zog daraus den Schluss, „dass beim Caffeïn unter den von ihm benutzten Stromverhältnissen eine Reduktion überhaupt nur erreichbar sei, wenn die Überspannung an der Kathode einen bestimmten Wert erreicht habe“, und er nahm ferner an, dass auch für den quantitativen Verlauf der Reduktion des Caffeïns im grossen und ganzen die Höhe der kathodischen Überspannung massgebend sei.[1])

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 197 (1900).

Wollte man diese Hypothese einer experimentellen Prüfung unterziehen, so war es vor allem nötig, die kathodische Überspannung der Metalle bei den für die Reduktion in Betracht kommenden Stromdichten zu bestimmen, denn es war von vornherein gar nicht zu übersehen, in wieweit die Caspari'schen Zahlen auch für höhere Stromdichten Geltung besitzen. Wie berechtigt diese Vorsicht war, geht daraus hervor, dass die neuen Messungen bei höheren Stromdichten nicht nur die Reihenfolge der Metalle in Bezug auf ihre Überspannung teilweise geändert haben, sondern dass zu der eigentlichen Überspannungserscheinung noch Nebenerscheinungen hinzutreten, deren Wesen erst klargelegt werden musste, ehe die Zahlen für die Überspannung einer Theorie der elektrolytischen Reduktion zu Grunde gelegt werden konnten. Über das Ergebnis dieser Überspannungsarbeiten, an deren Ausführung ich teilgenommen habe, wird Hr. Prf. *Tafel* in nächster Zeit ausführlich berichten. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse habe ich dann auf Veranlassung des Hrn. Prof. *Tafel* experimentell untersucht, inwieweit die Höhe der kathodischen Überspannung eines Metalles für das Gelingen der Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen massgebend ist. Zunächst prüfte ich, ob wirklich nur an Kathoden aus denjenigen Metallen eine Reduktion stattfindet, die bei den für die Reduktion in Betracht kommenden Stromstärken die höchste Überspannung besitzen. Als ich diese Vermutung vollkommen bestätigt fand, ging ich daran, die Reduktionsgeschwindigkeiten an Quecksilber und besonders Bleikathoden unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen zu vergleichen und mit den Überspannungen an dem betreffenden Metalle in Beziehung zu setzen.

Über die erhaltenen Ergebnisse will ich im folgenden berichten, und zwar im ersten Teile der Arbeit über die Messung der Überspannung und im zweiten Teile über den Zusammenhang derselben mit der Reduktion. Am Schlusse habe ich dann die hauptsächlichsten Resultate zusammengestellt und daraus die Folgerungen gezogen, die sich für die Theorie der elektrolytischen Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen ergeben.

Erster Teil.

Potentialmessungen.

Verwendete Methoden der Potentialmessung.

Zur Messung der kathodischen Überspannung bei höheren Stromdichten stand mir zunächst eine Methode zur Verfügung, die von *Tafel* und *Schmitz* geschaffen worden ist, und über die Hr. Prf. *Tafel* bereits auf der vorjährigen Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg berichtet hat.[1])

Sie beruht darauf, dass ein System, bestehend aus einer ziemlich grossen blanken Platinanode, aus verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt und einer kleineren platinirten Platin-Kathode bei einer bestimmten Stromstärke rasch eine Klemmspannung annimmt, die stundenlang konstant bleibt und sich nach einer Unterbrechung des Versuchs bei Wiederherstellung der vorherigen Stromstärke innerhalb weniger Minuten auf denselben Wert wieder einstellt. Als Anode diente bei diesen Versuchen ein grosser Platintiegel von 62 mm Durchmesser und 75 mm Höhe, der mit verdünnter Schwefelsäure beschickt wurde. In diese tauchte eine cylindrische, unten halbkuglig endigende platinirte Platinkathode von 10 mm Durchmesser in genau fixirter Stellung ein. Der Platintiegel wurde behufs Temperaturregulirung von einem gleichmässig starken Wasserstrome umspült.

Schickt man nun einen elektrischen Strom von bestimmter Stärke durch den Apparat und misst die dabei herrschende Klemmspannung, so wird, wenn man die Platinkathode durch eine genau gleich geformte Elektrode aus einem andren Metall

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 8, 604 (1902).

ersetzt, bei derselben Stromstärke die Klemmspannung eine höhere sein, und zwar, da sich weder an der Anode noch am Elektrolyten etwas geändert hat, eine umsoviel höhere, als die Mehrpolarisation der betreffenden Kathode über die Platinkathode bei der angewandten Stromdichte beträgt. Bezeichnet man diese Mehrpolarisation der Metallkathode über die Platinkathode mit a und bestimmt andrerseits die Potentialdifferenz der Platinkathode bei der angewandten Stromstärke gegenüber einer reversiblen Wasserstoffelektrode, welche Potentialdifferenz ich mit b bezeichnen will, so gibt die Summe $a + b = \delta$ die kathodische Überspannung. Die Methode bietet also die Bequemlichkeit, dass man nicht jedesmal die Potentialdifferenz einer beliebigen Metallkathode gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode zu messen braucht, sondern nur immer die Grösse a bestimmt, da ja b für eine bestimmte Stromdichte immer denselben Wert behält. Ausserdem hat diese Messungsart den für manche Versuche grossen Vorteil, dass man bereits im ersten Moment nach dem Einsetzen der Kathode in den Elektrolyten die Überspannung am Voltmeter ablesen kann.

Ich habe jedoch nicht die Potentialdifferenz der Platinkathode gegen die reversible Wasserstoffelektrode bestimmt, und zwar deshalb nicht, weil nach den Messungen *Bose's* der Potentialwert dieser Elektrode nicht genau definirt ist, sondern von der Sättigung des Platins mit Wasserstoff abhängt.[1]) Ich habe vielmehr die Platinkathode und die verdünnte Schwefelsäure mit einer Quecksilber-Quecksilberoxydulsulfat-Elektrode zu einer Kette zusammengesetzt, deren elektromotorische Kraft bestimmt wurde. Bezeichne ich diesen Wert mit c, so ergiebt die Summe $a + c = \varepsilon$ das Kathodenpotential des betreffenden Metalls bezogen auf die Mercurosulfat-Elektrode an. In dieser Form werde ich meine Resultate als „Kathodenpotentiale“ mitteilen, und zwar als positive Zahlen. Will man aus diesen Zahlen die Überspannung unter Zugrundelegung der reversiblen

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 760 (1900).

Wasserstoffelektrode als Nullpunkt berechnen, so muss man die elektromotorische Kraft der Kette: Quecksilber-Quecksilberoxydulsufat-Schwefelsäure-reversible Wasserstoffelektrode von ε abziehen. Diesen Wert hat *Wilsmore* für die 2 n Schwefelsäure zu 0.6736 $\pm$ 0.0001 Volt bestimmt.[1]) Es ist also

$$\delta = \varepsilon - 0.674 \text{ Volt.}$$

Die oben beschriebene indirekte Methode von *Tafel* und *Schmitz* hat nun den Nachteil, dass man Anoden- und Kathodenraum nicht trennen kann, denn dann ändert sich während der Elektrolyse die Concentration der Schwefelsäure in den beiden Räumen merklich, und damit wird die Methode für genauere Messungen unbrauchbar. Da sich nun im Laufe der Arbeit diese Trennung für manche Versuche als notwendig erwies, musste dann direkt das Potential der Kathode gegen die Mercurosulfatelektrode gemessen werden, indem man die Kathode durch Vermittelung der Schwefelsäure mit der Mercurosulfatelektrode zu einer Kette zusammensetzte, deren elektromotorische Kraft durch Compensation mit 1 oder 2 Accumulatoren gemessen wurde. Dem Heber, welcher die Kathodenflüssigkeit mit der Mercurosulfatelektrode verbindet, habe ich bei diesen Versuchen die Form einer feinen Capillare gegeben, wie sie *Haber* auf *Luggins* Vorschlag hin mit Erfolg angewandt hat.[2]) Dadurch wird verhindert, dass der Spannungsabfall längs der Kathodenflüssigkeit sich zu der elektromotorischen Kraft der gemessenen Kette addire. Diese Capillare wurde während der Messung an den verschiedensten Stellen der Kathode angelegt, wobei die sich ergebenden Potentialwerte nur sehr wenig von einander abwichen, so dass also im Grossen und Ganzen längs der ganzen Kathode während der Polarisation dasselbe Potential herrscht. Es ist dies bemerkenswerter Weise auch noch der Fall, wenn sich im Kathodenraume eine der oben genannten schwer reduzirbaren Substanzen befindet.

---

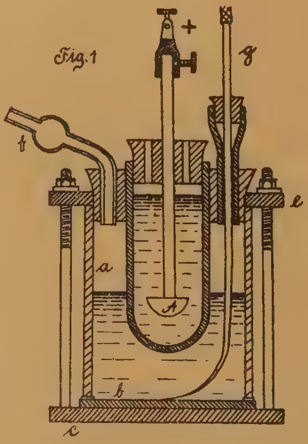
[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 35, 325 (1900).

[2]) Ztschr. f. phys. Ch. 32, 193 (1900).

Diese Versuche konnten an den verticalen cylindrischen Kathoden in demselben Platintiegel als Anode ausgeführt werden, in welchem auch die Messung nach der *Tafel-Schmitz*'schen Methode ausgeführt wurde. Mittels eines aus Glasstäben zusammengeschmolzenen Dreiecks wurde dann eine runde, unten halbkugelig abgeschlossene Thonzelle von 28 mm lichter Weite und 80 mm Höhe in den Platintiegel concentrisch eingesetzt und in die Mitte dieser Zelle die zu untersuchende Kathode gehängt. Für die Messungen an Quecksilber wurde derselbe Apparat benutzt, wie ihn *Tafel* und *Schmitz* für die Reduktion an Quecksilberelektroden benutzt haben.[1] Die Capillare hatte dann dieselbe Form, wie in dem für horizontale Bleielektroden benutzten Apparate, dessen Beschreibung hier folgen möge:

Um nämlich die Versuche, besonders bei der Reduktion, am Quecksilber mit den an Bleikathoden vergleichen zu können, musste das Blei als horizontale ebene Kathode verwendet werden, und dies bedingte die Anwendung eines Apparates, der nach denselben Principien gebaut war wie der für Quecksilber und der in folgender Figur dargestellt ist:

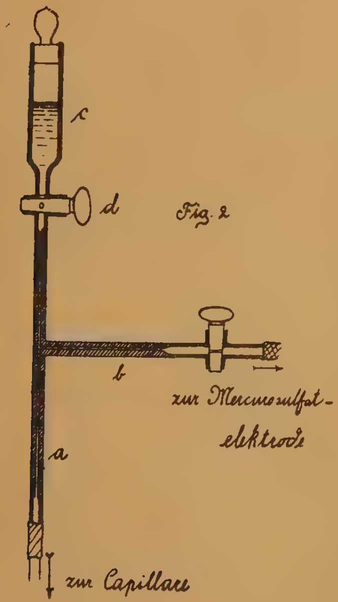
Fig. 1



Auf einer kreisrunden Messingplatte (c) von 88 mm Durchmesser, und 5 mm Dicke ruht die ebene, gleichfalls runde Bleikathode (b) von 3 mm Dicke und wird ein Glascylinder (a) von 57 mm lichter Weite mittels des Messingringes (e) fest aufgepresst und durch 4 Schrauben festgehalten. Zur Dichtung liegt zwischen dem Glascylinder und der Bleiplatte noch ein dünner Gummiring. In die obere Öffnung des Ringes passt ein Gummistopfen, der

[1] Ztschr. f. Elektrochemie 8, 281 (1902).

eine Thonzelle von 35 mm lichter Weite trägt, in die wiederum die Bleianode A hineinragt und durch einen zweiten Stopfen gehalten wird. (f) ist ein Gasableitungsrohr zum Auffangen des entwickelten Wasserstoffs und (g) endlich die Capillare, die an der Kathode anliegt und die den Elektrolyten mit der Mercurosulfatelektrode verbindet. Sie musste gasdicht durch den Stopfen geführt werden, da während der Reduktion der aus dem Kathodenraume entweichende Wasserstoff gemessen wurde. Gleichzeitig musste sie aber auch so leicht beweglich sein, dass man sie leicht drehen und mit ihrer Spitze so in einem Halbkreise die Kathodenfläche querüber abtasten konnte. Diese beiden Forderungen wurden durch die aus der Figur erkennbare Anordnung der Stopfendurchführung befriedigend erfüllt. In dem grossen Stopfen sind ausserdem noch zwei andere Bohrungen angebracht (in der Figur nicht zu sehen), durch eine derselben ragt ein Thermometer in den Kathodenraum, durch die andere wird die Schwefelsäure eingefüllt. Der Messingring trägt Klemmen zum Anlegen der Drähte für die Stromzufuhr und Spannungsmessung. Messingplatte und -Ring, sowie die Schraubenmuttern zum Anpressen des Ringes waren vergoldet, um zu verhindern, dass sich aus dem Messing Metall löse und etwa in den Kathodenraum gelange. Als Verbindungsrohr der Capillare mit der Mercurosulfatelektrode hat sich am besten eine Form bewährt, wie sie nebenstehende Fig. 2 wiedergiebt:



2 Capillarrohre, (a) und (b) sind aneinandergesetzt, sie haben den Zweck zu verhindern, dass Flüssigkeit aus der Mercurosulfatelektrode in den Kathodenraum

fliesse. Das trichterähnliche Rohr (c) dient als Behälter für Schwefelsäure; es kommt nämlich manchmal vor, dass sich in der Spitze der Capillare, die an der Kathode anliegt, etwas gasförmiger Wasserstoff ansammelt, dann genügt ein rasches Umdrehen des Hahnes (d) um durch einen Tropfen hinabfliessende Säure die Bläschen aus der Spitze zu vertreiben.

Die Messung der elektromotorischen Kraft der Kette Kathode-Schwefelsäure - Mercurosulfatelektrode wurde, etwas abweichend von der üblichen Form der Compensationsmethode, so ausgeführt, dass der Strom der Messaccumulatoren längs eines regulirbaren, aber seiner Grösse nach nicht bekannten Widerstandes abgezweigt wurde, und dass nun durch ein an den Abzweigungspunkten angelegtes Voltmeter die elektromotorische Kraft des Zweigstromes direkt gemessen wurde. Das Voltmeter liess eine Schätzung auf ein bis zwei Millivolt zu, eine Genauigkeit, welche für die meisten dieser Versuche genügte. Nachstehendes Schema giebt die Schaltung wieder:

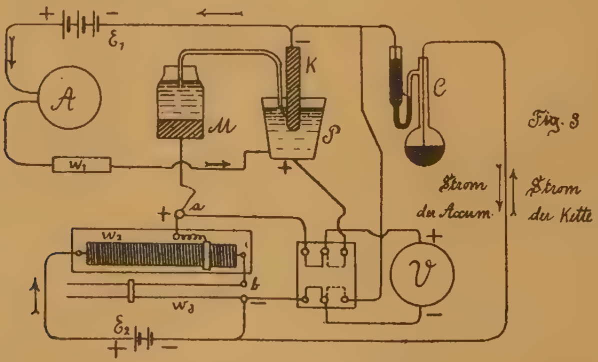


Fig. 8

Die Arbeitsaccumulatoren E_1 senden ihren Strom durch das Ampèremeter (A), und den Regulirwiderstand W_1 nach dem Platintiegel (P), der als Anode dient. Durch die Kathode (K) geht der Strom zu den Elementen zurück.

Die Messaccumulatoren sind E_2, ihr Strom fliesst durch den Widerstand W_2 (verschiebbarer Ruhstratwiderstand) und den aus dünnen Platin-Iridiumdrähten bestehenden feinen Regulirwiderstand W_3 zurück. In a und b (welche beide Punkte mit dem Voltmeter (V) verbunden sind) kann dieser Accumulatorenstrom abgezweigt werden und fliesst dann dem Strome entgegen, welchen die Kette: Kathode (K) - Schwefelsäure - Mercurosulfatelektrode (M) hervorbringt. C ist das Capillarelektrometer, das auf einen Schirm projizirt wurde, so dass man bequem und sehr rasch hintereinander Ablesungen machen konnte. Wie man sieht, ist das Voltmeter durch den Umschalter auch noch direkt mit der Anode (P) und der Kathode (K) verbunden. Ich konnte also durch einfaches Umschalten die Messung einmal nach der Compensationsmethode, andrerseits nach der *Tafel'*schen Methode ausführen. Dieses fortwährende Nebeneinanderbenutzen der beiden Methoden hatte für manche Versuche grosse Vorteile.

Allgemeines über die Kathodenpotentiale.

Erscheinung der Depression des Kathodenpotentials.

Ehe ich nun auf die bei diesen Messungen erhaltenen Resultate eingehe, muss ich noch eine Erscheinung besprechen, die zunächst störend in den Lauf der Arbeit eingriff, deren Wesen jedoch in der Hauptsache klargelegt werden konnte.

Polarisirt man nämlich eine Bleikathode im Platintiegel längere Zeit, ohne Anoden- und Kathodenraum zu trennen, so beobachtet man folgendes:

Das Kathodenpotential setzt sofort mit einem, dem Blei überhaupt zukommenden Werte ein, um dann langsam etwas zu sinken. Auf die Ursache dieses geringen Sinkens will ich hier nicht näher eingehen. Nach einigen Stunden jedoch, die Zeit hängt von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode ab, nimmt dieses Sinken des Potentials plötzlich rasch zu, um zuletzt fast sprunghaft auf einen Wert zu fallen, der 0.5 bis 0.6 Volt tiefer liegt als der normale. Nunmehr bleibt das Kathodenpotential ziemlich

konstant. Diese Erscheinung, die mit dem Namen Depression bezeichnet werden soll, tritt nun nicht ein, wenn man Anoden- und Kathodenraum durch eine poröse Thonwand trennt, und man muss daraus schliessen, dass sie von einem Stoffe veranlasst wird, der während der Elektrolyse an der Anode entsteht. Genauere Untersuchungen haben ergeben, dass dies ein Oxydationsstoff sein muss, der während der Elektrolyse an die Kathode diffundirt und diese, trotzdem fortwährend stürmisch Wasserstoff an ihr entwickelt wird, an der äussersten Oberfläche oxydirt und damit das Potential auf den vorhin beschriebenen tiefen Stand sinken lässt.

Umgekehrt kann man nun eine deprimirte Kathode wieder auf das normale Potential bringen, wenn man sie unter Anwendung einer Thonzelle zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum polarisirt. Dann nämlich geht sie zuerst langsam, dann immer rascher und zuletzt wieder sprunghaft in den normalen Zustand über und behält nunmehr ihr hohes Potential stundenlang. Die Oberfläche der Kathode wird also wieder reduzirt. Dass es sich bei diesen merkwürdigen Vorgängen um äusserst labile Gleichgewichtszustände handeln muss, ist ohne weiteres klar, auf die genauere Beschreibung der Erscheinung kann ich hier jedoch nicht eingehen, sondern ich verweise auf die demnächst erscheinende, ausführliche Arbeit von *Tafel*, welche auch dieselbe Erscheinung an andren Metallen besprechen wird. Ich habe sie hier nur soweit berührt, als es für das Verständnis der vorliegenden Arbeit nötig ist.

Durch diese Erscheinung hatte ich nämlich ein Mittel in der Hand, willkürlich den Bleikathoden ein hohes oder tiefes Potential zu erteilen, und ich konnte dann untersuchen, welchen Einfluss dies auf die Reduktion an solchen Kathoden ausübt.

Deprimirte Bleikathoden kann man auch noch auf eine andere Weise erhalten: Wenn man Bleielektroden in der von *Tafel* angegebenen Weise[1]) „präparirt" (d. h. elektrolytisch oxydirt) und sie dann als Kathoden benutzt, so wird das Bleioxyd unter

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

Umständen nicht gleich zum normalen Bleischwamm mit hohem Potential reduzirt, sondern zunächst zu einem Zwischenprodukte, das ein ungefähr ebenso hohes Potential besitzt, wie die deprimirten Kathoden. Auch mit derartigen Kathoden habe ich Versuche über die Reduktion des Caffeïns gemacht.

Oberflächenbeschaffenheit und Potential.

Nachdem diese Erscheinungen genügend aufgeklärt waren, konnte ich daran gehen, die Kathodenpotentiale der Metalle bei verschiedenen Stromdichten, Temperaturen, Säureconcentrationen und endlich verschiedenen Arten der Oberfläche zu bestimmen. Und zwar hat sich dabei gezeigt, dass in allen Fällen das Potential steigt mit steigender Stromdichte, dagegen sinkt, wenn die Temperatur oder Concentration der Schwefelsäure erhöht wird.

Von der Form der Oberfläche hängt das Potential in folgender Weise ab: Eine aus reinem Blei in eine Eisenform gegossene Elektrode von 10 mm Durchmesser wurde mit Achat und Öl geglättet, hierauf mit Öl und Watte, endlich mit Watte allein polirt, dann mit Alkohol und Äther abgespült und längere Zeit unter öfterem Umschütteln in Äther liegen lassen, um das Öl möglichst wieder zu entfernen. Die Kathode zeigte sich dann vollkommen blank und stark spiegelnd und besass nicht die geringsten Unebenheiten auf ihrer Oberfläche.

In dieser Form wurde an ihr das Kathodenpotential bestimmt. Dann wurde sie kräftig mit Seesand, Watte und Wasser abgerieben, wodurch sie eine matte, etwas rauhe Oberfläche bekam, wiederum mit Alkohol und Äther getrocknet und so ihr Potential bestimmt. Endlich wurde sie 40 Minuten lang mit 2 A pro qdm „präparirt“, und nunmehr das Potential an dem bei der Elektrolyse aus dem Bleioxyd entstehenden Bleischwamm gemessen. Die Messung wurde in allen 3 Fällen in zweifach normaler Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 12.5 A pro qdm bestimmt; die Temperatur betrug 10.6^0 bis 10.8^0. Die erhaltenen Zahlen sind:

Polirt	2,04	Volt	(Mittel aus 4 sehr gut übereinstimmenden Versuchen.)
Rauh	2,00	—	
Präparirt	1,91	—	

Ich glaube, dass diese ja überhaupt nicht bedeutenden Differenzen vor allem daher rühren, dass beim rauhen und schwammigen Blei, dem polirten gegenüber, die Oberfläche vergrössert und damit die Stromdichte verkleinert wird, was ja ein Sinken des Potentials zur Folge haben muss. Dann kommt auch noch in Betracht, dass es sehr schwer ist, bei einer polirten Elektrode die letzten Spuren Öl wegzunehmen; die Wasserstoffbläschen bleiben dann während der Elektrolyse gern an der Elektrode hängen und verkleinern dadurch die für den Strom wirklich in Betracht kommende Oberfläche, so dass als Folge davon wegen der kleineren Oberfläche, also der vergrösserten Stromdichte, das Potential erhöht wird. Der wahre Wert für glattes Blei dürfte deshalb zwischen den Werten für polirte und rauhe Elektroden liegen.

Meist habe ich mich der rauh geriebenen Bleikathoden bedient, da nach diesem Verfahren Elektroden sich herstellen lassen, die untereinander recht übereinstimmende Potentialwerte ergeben.

Form und Vorbereitung der Elektroden.

Die Elektroden hatten für alle Metalle ausser Quecksilber übereinstimmend die Form von halbkugelig endenden Cylindern mit 10 mm Durchmesser. Sie wurden 31.9 mm weit in den Elektrolyten eingetaucht, was eine benetzte Fläche von 10.0 qcm ergiebt. Die Stromdichte betrug dann bei 1.25 und 0.4 A, 12.5 und 4.0 A pro qdm. Für die Messungen an Quecksilber wurde der früher erwähnte Apparat mit einer Grundfläche von 25.0 qcm benutzt, ebenso wurde ein Teil der Messungen an Blei in dem beschriebenen horizontalen Elektrolyseur ausgeführt. Die Kathodenfläche betrug dann ebenfalls 25.0 qcm.

Das Quecksilber war im Vacuum destillirt und wurde vor der Verwendung zur weiteren Reinigung durch eine lange Schicht verdünnter Salpetersäure laufen gelassen. Die cylindrischen Bleielektroden wurden aus reinem Blei gegossen und weiter so behandelt, wie ich es oben beschrieben habe. Die ebenen Bleiplatten wurden aus ebenfalls reinem Bleiblech von 3 mm Dicke geschnitten, mit Salpetersäure gereinigt und dann polirt, resp. rauh gerieben oder präparirt. Die Elektroden waren mit Ausnahme des Goldes und Platins massive, gedrehte Cylinder mit den oben angegebenen Dimensionen, sie wurden vor der Benutzung gleich dem Blei kräftig mit Sand, Watte und Wasser abgerieben und mit Alkohol und Äther entfettet. Gold und Platin waren als gestanzte Blechhülsen über Kupfercylinder geschoben; das Gold wurde auch mit Sand, Watte und Wasser abgerieben, das Platin wurde in einem Bad von bleifreiem Platinchlorid mit einer Stromdichte von ca. 0.5 A pro qdm 15 Minuten lang platinirt, wodurch ein gleichmässiger, sammetschwarzer Überzug erzielt wurde. Die Elektrode wurde dann sorgfältig ausgewaschen und schliesslich ebenfalls mit Alkohol und Äther getrocknet.

Der zum Abreiben benutzte Seesand war mit conc. Salzsäure ausgekocht und mit destillirtem Wasser gewaschen worden; die Watte war die entfettete, „chemisch reine" des Handels, wie sie zu Verbandszwecken benutzt wird. Zu jedem Abreiben wurden natürlich neue Stücke derselben genommen.

Reinigung des Elektrolyten.

Die Messungen wurden meist in zweifach normaler Schwefelsäure ausgeführt, und zwar reinigte ich die zur Herstellung dieser Säure benutzte conc. Schwefelsäure folgendermassen: In einem offenen Kolben wurde „reine", conc. Schwefelsäure unter Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas langsam auf 250⁰ erwärmt und ca. 2 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde der Chlorwasserstoff durch einen raschen Luftstrom ausgetrieben, und diese nun von etwaigen Spuren von Arsen befreite Säure destillirte ich dann aus Glasretorten von ca. 2 Liter Inhalt

über; zur Vermeidung des Stossens war die Retorte etwa zur Hälfte mit Stücken reinen Quarzes von Haselnussgrösse angefüllt.

Das zum Verdünnen der Säure benutzte Wasser war zweimal destillirtes wie es im hiesigen Institute für die Leitfähigkeitsmessungen verwandt wird und dessen Reinheit durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes controllirt wurde.

Alle diese Vorsichtsmassregeln sind angebracht, um Verunreinigungen, besonders Spuren von Metallen fernzuhalten, denn es zeigen sich sehr leicht Unregelmässigkeiten bei der Bestimmung der Potentialwerte, wenn man nicht sorgfältig auf Reinheit der Reagentien achtet. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass man nicht auch unter Umständen mit gewöhnlichem destillirten Wasser recht genaue Resultate bekommen kann — es wurde dies im Gegenteil manchmal beobachtet —, nur ist man nach der beschriebenen Art der Reinigung sicher, dass man es mit reinen Reagentien zu tun hat.

Potentialwerte.

In der folgenden Tabelle gebe ich nun die gefundenen Kathodenpotentiale für die verschiedenen Metalle bei einer Stromdichte von 12.5 A pro qdm und 4.0 A pro qdm wieder. Es sind dies die Stromdichten, bei denen auch die Reduktionen vorgenommen wurden. Temperatur 10 bis 11.0°.

	12.5 A pro qdm	4.0 A pro qdm
Quecksilber	1.99 Volt	1.93 Volt
Blei, polirt	2.02 „	1.94 „
Blei, rauh	1.98 „	1.90 „
Cadmium	1.91 „	1.86 „
Zinn	1.84 „	1.76 „
Wismuth	1.70 „	1.63 „
Silber	1.71 „ (?)	1.60 „ (?)
Gold	1.64 „	1.54 „
Kupfer	1.47 „	1.35 „
Nickel	1.42 „	1.32 „
Platin, platinirt	0.75 „	0.73 „

Vergleicht man diese Tabelle mit der *Caspari*'schen, so fällt die teilweise geänderte Reihenfolge der Metalle auf. Auf die Ursachen dieser Änderung kann ich hier nicht näher eingehen, hervorzuheben ist nur, dass für die Beurteilung der Reduktionserscheinungen unter den von *Tafel* und auch von mir bisher eingehaltenen Bedingungen nur die hier von mir mitgeteilten Zahlen in Betracht kommen.

Bemerkenswert ist ferner, dass Quecksilber und Blei fast genau das gleiche Kathodenpotential besitzen. Dies gilt auch unter anderen Versuchsbedingungen, ich will hier noch die Kathodenpotentiale in 50 % Schwefelsäure bei 12.0 A pro qdm Stromdichte und 18.0° aufführen, da später davon die Rede sein wird. Es ist dann für

Quecksilber	$\varepsilon = 1.90$	Volt
Blei, rauh	$\varepsilon = 1.90$	„

Zweiter Teil.

Kathodenpotential und Reduktionswirkung.

Ich komme nunmehr zur Behandlung der eigentlichen Aufgabe, zur Untersuchung des Zusammenhanges des Kathodenpotentials mit der elektrolytischen Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen. Die meisten Versuche stellte ich mit einem Körper der Oxypuringruppe, dem Caffeïn an, das früheren Versuchen *Tafels* zufolge glatt nach der Gleichung

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4\,H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

reduzirt wird.[1] Das Caffeïn lässt sich leicht in grösseren Mengen sehr rein beschaffen und ist auch schon früher von *Tafel* beim Studium der elektrolytischen Reduktion verwandt worden. Um jedoch die Ergebnisse auch an einem anderen Körper zu prüfen, führte ich eine Anzahl Versuche mit dem Succinimid aus, das ebenfalls nach einer früheren Arbeit *Tafels* an Bleikathoden reduzirt wird und zwar in der Hauptsache zu Pyrrolidon, entsprechend der Gleichung

$$C_4H_5O_2N + 4\,H = C_4H_7ON + H_2O.$$[2]

Dabei hat sich herausgestellt, dass es nicht angeht, die bei der Reduktion des Caffeïns aufgefundenen Gesetzmässigkeiten ohne weiteres in ihrem vollen Umfange auf die Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen im allgemeinen zu übertragen. Im wesentlichsten Punkte allerdings stimmt das Verhalten beider

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2219 (1900).
[2]) „ „ „ „ „ 34, 187 (1901).

Körper überein: Beide werden nur an Kathoden reduzirt, deren Potential in reiner Säure (Überspannung) ein besonders hohes ist, und auch an diesen Kathoden tritt keine Reduktion ein, wenn man sie in einen Zustand bringt, in dem sie eine geringe Überspannung besitzen. Im übrigen aber ergiebt die Succinimidreduktion ein viel complicirteres Bild als die Caffeïnreduktion.

Für die Versuche wurden verschiedene Apparate benutzt. Wo es sich nur darum handelte, zu konstatiren, ob überhaupt eine Reduktion stattfinde, führte ich die Versuche in den kleinen geschlossenen Reduktionsapparaten mit einem Fassungsvermögen von 20 ccm Kathodenflüssigkeit aus, wie sie *Tafel* vor einigen Jahren beschrieben hat;[1]) ich will ihn den Apparat A nennen. Beim Vergleichen des quantitativen Verlaufs der Reduktion wurde ein ganz analog gebauter Apparat benutzt, der aber grössere Dimensionen besass. Die Zelle hatte 50 mm lichte Weite und 80 mm Höhe, der als Anode dienende Bleibecher war 105 mm hoch und besass einen Durchmesser von 80 mm. Dementsprechend konnte in den Kathodenraum mehr Flüssigkeit und zwar 50 ccm eingefüllt werden. Dieser Apparat soll im folgenden mit B bezeichnet werden. In den Fällen endlich, in welchen während der Reduktion selbst das Kathodenpotential gemessen werden sollte, wurde der Apparat mit kreisrunder horizontaler Kathode benutzt, wie ich ihn für die Messung der Überspannung benutzt hatte und den ich bereits im 1. Teile der Arbeit eingehend beschrieben habe. Er wurde ebenfalls mit 50 ccm Kathodenflüssigkeit gefüllt, und er soll im weiteren der Kürze halber als „horizontaler Reduktionsapparat" bezeichnet werden. Ebenfalls in demselben Apparate, in dem ich die Überspannung am Quecksilber gemessen hatte, wurden auch die Reduktionsversuche an diesem Metalle unter Verwendung von wiederum 50 ccm Kathodenflüssigkeit ausgeführt.

Die Messung des Reduktionsverlaufes geschah in allen Fällen durch Vergleichung des pro Zeiteinheit aus dem Kathoden-

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

raume entweichenden Volumens Wasserstoff mit einem Volumen Wasserstoff, das in derselben Zeit durch denselben elektrischen Strom aus einem Wasserstoffvoltameter entwickelt wurde. Beide Apparate wurden zu diesem Zwecke mit 2 Büretten einer pneumatischen Wanne verbunden, die *Tafel* eigens für solche Versuche konstruirt und vor mehreren Jahren beschrieben hat.[1]) Um das Eintreten oder Nichteintreten der Reduktion zu konstatiren, genügt es einfach zu beobachten, ob sich überhaupt eine Differenz zwischen dem Volumen des aus der Versuchszelle (z) und des aus dem Voltameter (v) entweichenden Wasserstoffs zeigt. Ist keine Differenz bemerkbar, so wird die Substanz durch den Wasserstoff nicht angegriffen; beobachtet man aber eine Differenz, so bietet diese, wie *Tafel* gezeigt hat[2]) ein einfaches Maass für die Geschwindigkeit des Reduktionsverlaufes. Es giebt dann der Quotient $\frac{v-z}{v}$ direkt den Anteil des elektrischen Stromes an, der während der betreffenden Zeit zur Reduktion verwandt wird. Diese Zahl, noch mit 100 multiplizirt, die dann den zur Reduktion verbrauchten Stromanteil in Procenten ausdrückt, soll fernerhin als Nutzeffekt (N) bezeichnet werden. Dieser ist natürlich am Anfang der Reduktion, bei der grössten Concentration des Caffeïns, resp. Succinimids, am grössten und nimmt mit der Concentration der betreffenden Stoffe ab.

Kam es vor, dass Punkte verglichen werden sollten, bei denen schon ein Teil des Caffeïns reduzirt war, so wurde mit Hilfe des von *Tafel* angegebenen graphischen Verfahrens[3]) ermittelt, wieviel Caffeïn bis dahin reduzirt worden war, und nun der beobachtete Nutzeffekt auf die Anfangsconcentration der Substanz umgerechnet unter der Annahme, dass der Nutzeffekt direkt proportional sei der herrschenden Caffeïnconcentration. Für kleine Änderungen ist dieses Verfahren erlaubt, denn es

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2219, (1900).
[2]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1901).
[3]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

hat sich gezeigt, dass tatsächlich der Nutzeffekt ungefähr proportional der Caffeïnconcentration ist.

In den meisten Fällen genügt zur Vergleichung des quantitativen Reduktionsverlaufes die Angabe des Nutzeffektes; in einigen Fällen lässt sich jedoch der Verlauf noch schärfer definiren. Wie schon *Tafel* und *Schmitz* gezeigt haben,[1]) verläuft die Reduktion von Caffeïn an präparirten Bleielektroden in 50 % Schwefelsäure besonders einfach: Der Nutzeffekt in jedem Augenblicke ist dann wirklich genau proportional der noch vorhandenen Caffeïnmenge, d. h. die Reaktion

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4\,H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

verläuft bei gleichbleibender Wasserstoffconcentration wie eine Reaktion erster Ordnung. Dem für solche Reaktionen konstanten Quotienten $\frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Substanzconcentration}}$ kann man in diesem Falle die Form geben $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnconcentration}}$ wobei der Nutzeffekt wie oben beschrieben, die Caffeïnconcentration aber durch graphische Ausmessung des bis zu dem betreffenden Zeitpunkte verbrauchten Wasserstoffs, der ja das Maass des bis dahin reduzirten Caffeïns bildet, ermittelt wird. Diese so sich ergebende Konstante ist natürlich das genaueste Maass für die Vergleichung des quantitativen Verlaufes verschiedener Reduktionen. Ich habe die Gültigkeit dieser einfachen Beziehung auch für polirte Elektroden aus Blei nachgewiesen und werde gelegentlich davon Gebrauch machen.

Bei allen Reduktionsversuchen wurden dieselben Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Reinheit der Reagentien beobachtet, wie ich sie am Anfange der Arbeit beschrieben habe; das Caffeïn und Succinimid wurden zwecks Entfernung etwaiger metallischer Verunreinigungen im Vacuum destillirt.

---

[1]) Ztschr. f. Elektroch. 8, 281 (1902).

Bei der Zusammenstellung der experimentellen Einzelheiten berichte ich zunächst darüber, welche Metalle als Kathoden verwendet, für die Caffeïn- und Succinimidreduktion brauchbar sind. In dem dann folgenden Kapitel über den quantitativen Verlauf der Reduktion sind im ersten und ausführlichsten Teile die Versuche mit Caffeïn aufgeführt, im zweiten Teile gelangen die Reduktionen des Succinimids zur Abhandlung.

Brauchbarkeit der Metalle für die Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen.

Dass man den Versuchen *Tafels* zufolge sowohl das Caffeïn als das Succinimid an Bleikathoden recht gut reduziren kann, ist schon mehrfach erwähnt worden; *Tafel* und *Schmitz* haben auch bereits gezeigt, dass das Quecksilber für die Caffeïnreduktion noch geeigneter ist als das Blei,[1]) ebenso hat *Tafel* berichtet, dass die Reduktion von Caffeïn nicht gelingt an Kathoden aus Platin, Silber und Zinn.[2]) Weiterhin habe ich nun alle die Metalle noch untersucht, deren Kathoden-Potential in reiner Säure ich bestimmt und in der Tabelle am Schluss des ersten Teiles der Arbeit aufgeführt hatte. Das Caffeïn versuchte ich also noch zu reduziren an Kathoden aus Cadmium, Wismuth, Gold, Kupfer und Nickel, das Succinimid an denselben Metallen sowie an Quecksilber, Silber, Zinn und Platin. Die Metalle wurden in derselben Form für die Reduktionsversuche verwendet wie es für die Überspannungsmessungen geschehen war; ausgeführt wurden die Versuche in dem Apparate A mit Ausnahme natürlich des Versuches an der Quecksilberkathode, für welchen der erwähnte von *Tafel* und *Schmitz* konstruirte Apparat benutzt wurde. Das Caffeïn wurde in 2 fach normaler, das Succinimid aus später zu besprechenden Gründen in 50 % Schwefelsäure gelöst, beide in einer Concentration von 50 g pro Liter. Die Versuche wurden

[1]) Ztschr. f. Elektroch. 8, 281 (1900).
[2]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

mit einer Stromconcentration von 60 A. pro Liter Kathodenflüssigkeit begonnen und mindestens 1/2 Stunde unter öfterem Vergleichen der Wasserstoffvolumina fortgesetzt, auch wenn von Anfang an keine Spur einer Reduktion beobachtet wurde. In solchen Fällen erhöhte ich dann gewöhnlich zuletzt die Stromstärke auf den 2 bis 3 fachen Wert, um zu sehen, ob bei höheren Stromconcentrationen und -Dichten eine Reduktion einträte. Aber in keinem Falle, das will ich gleich vorweg nehmen, hat diese Erhöhung des Stromes an einem anfänglichen negativen Resultate etwas geändert.

Der Erfolg dieser Versuche war, dass eine sicher nachweisbare Reduktion von Caffeïn und Succinimid nur an Kathoden aus Quecksilber, Blei und Cadmium eintrat, in allen anderen Fällen entwich aus der mit Caffeïn- oder Succinimidlösung gefüllten Zelle ebensoviel Wasserstoff als aus dem Voltameter, nämlich ca. 10 ccm pro Minute. Bei einigen Versuchen wurden aus der Zelle pro Minute 0.1 oder 0.2 ccm Wasserstoff weniger entbunden als aus dem Voltameter; ob dies von Undichtheiten der Zelle herrührte oder von einer spurenweisen Reduktion des Caffeïns und Succinimids lässt sich schwer entscheiden. Aus der von mir gegebenen Tabelle der Kathodenpotentiale in reiner Säure geht nun hervor, dass das Quecksilber, das Blei und das Cadmium die 3 Metalle sind, denen bei den für die Reduktion in Betracht kommenden Stromdichten das höchste Kathodenpotential zukommt. Es zeigt sich also, dass thatsächlich eine nennenswerte Reduktion von Caffeïn und Succinimid nur an Kathoden aus solchem Metall eintritt, deren Kathodenpotential in reiner Säure eine gewisse Höhe erreicht hat.

Quantitativer Verlauf der Reduktion des Caffeïns.

Zunächst habe ich untersucht, von welchem Einfluss die mechanische Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden auf den

quantitativen Verlauf der Reduktion ist. Daran schliessen sich die Versuche über die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Kathodenpotential an Kathoden aus ein- und demselben Metalle (Blei), und zwar einmal die Abhängigkeit von dem Potential der Kathode in reiner Säure, wie es vor oder nach der Reduktion gemessen wurde, (also von der Überspannung), das andere mal von dem Potential der Kathode während der Reduktion. Zuletzt folgen die Untersuchungen über den Geschwindigkeitsverlauf der Reduktion an den drei Metallen Quecksilber, Blei uud Cadmium.

Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden.

Schon *Tafel* hat an Bleielektroden diese Frage untersucht, ohne jedoch ein entscheidendes Resultat erhalten zu haben.[1]) Es zeigte sich nämlich damals, dass wirklich gut übereinstimmende Resultate nur an präparirten Bleikathoden erzielt werden konnten, während die Ergebnisse an rauhen und polirten Elektroden von Versuch zu Versuch erheblich verschieden ausfielen, meist jedoch so, dass der Eindruck entstand, an präparirten Kathoden verlaufe die Reduktion am geschwindesten. Das war auch der Grund, weshalb *Tafel* für präparative Zwecke auf das Präpariren der Kathoden Nachdruck legte.

Diese Versuche wurden also von neuem aufgenommen, und zwar wiederum an Bleikathoden, weil diese die intensivste Veränderung der Oberfläche zulassen.

Sie wurden im Apparate B unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Concentration des Caffeïns 1 g in 50 ccm 2 n H_2SO_4; Stromstärke 1.0 A; Stromconcentration 20 A pro Liter; kathodische Stromdichte 12.5 A pro qdm; Temperatur ca. 15°. Die Kathoden waren dieselben, wie die, welche für die Überspannungsmessungen benützt worden waren.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

Die anfängliche (2 Minuten nach Beginn der Reduktion gemessene) Stromausbeute an den Kathoden mit verschiedener Oberflächenbeschaffenheit war folgende:

Polirt:	N = 88 %
Rauh:	N = 81 %
	N = 85 %
Präparirt:	N = 74 %

(Der Nutzeffekt steigt innerhalb der nächsten 2 Minuten noch auf 79 %, um dann normal zu sinken). Am polirten Blei geht also die Reduktion am raschesten, am schwammigen am langsamsten. Jedoch sind bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung die Versuchsfehler nicht unerheblich, weil bei diesem grossen Nutzeffekt sehr wenig Wasserstoff gasförmig entweicht und deshalb die Kathodenflüssigkeit schlecht durch einander gerührt wird. Man kann den Nutzeffekt bei der Caffeïnreduktion nun allgemein dadurch herabdrücken, dass man concentrirtere Säure anwendet. Die nächsten Versuche wurden deshalb in 40 % Schwefelsäure vorgenommen. Auch sonst wurden wesentlich andere Versuchsbedingungen gewählt. Als Apparat diente nämlich der horizontale Reduktionsapparat, die Kathodenflüssigkeit bestand aus 50 ccm 40 % Schwefelsäure, die 1.25 g Caffeïn gelöst enthielt. Die Stromconcentration betrug bei 1.25 A Stromstärke 25 A. pro Liter; die kathodische Stromdichte 5 A pro qdm; die Temperatur wurde auf 17° bis 19° gehalten.

Die vergleichenden Versuche wurden nur an polirten und schwammigen Elektroden ausgeführt, da ja die rauhen Kathoden nach den oben mitgeteilten Zahlen eine Mittelstellung zwischen diesen beiden einnehmen. Die aus Bleiblech geschnittenen Elektroden wurden wie anfangs beschrieben polirt und präparirt, die präparirten Elektroden wurden aber nicht direkt im oxydirten Zustande zur Reduktion angewandt, sondern die Elektrolyse wurde zunächst nur mit reiner Schwefelsäure in Gang gesetzt und 10 Minuten so erhalten. Dadurch entstand aus dem Bleioxyd der Kathode vollständig der Bleischwamm, und nun-

mehr saugte ich die Kathodensäure aus, füllte die Caffeïnlösung rasch ein und begann die Reduktion. Auf diese Weise wurde ein äusserst gleichmässiger Verlauf derselben erzielt, und die besprochene Proportionalität zwischen Nutzeffekt und Caffeïnconcentration gilt dann von der 1. Minute der Reduktion ab. Nicht ganz so gleichmässig verliefen die Reduktionen an den polirten Elektroden, der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnconcentration}}$ steigt hier während der ersten Zeit etwas an, um erst nach 15 bis 20 Minuten konstant zu werden, dann aber ist die Konstanz auch eine ganz befriedigende.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Resultate zweier Reduktionen wieder, deren eine an einer präparirten, die andre an einer polirten Bleikathode ausgeführt wurde. In der ersten Reihe sind die Beobachtungszeiten in Minuten notirt, in der zweiten der bis dahin verbrauchte Wasserstoff (H), umgerechnet auf 10 g Caffeïn, in der dritten die sich daraus berechnende Caffeïnconcentration (C), in der vierte Columne ist endlich der jeweilige Nutzeffekt (N), in der fünften der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnconcentration}}$ (K) verzeichnet.

Blei präparirt					Blei polirt				
Zeit	H	C	N	K	Zeit	H	C	N	K
1	32	9.88	45.4	4.60	1	33	9.87	44.4	4.50
5	159	9.40	42.7	4.54	5	156	9.41	41.4	4.40
10	306	8 85	40.0	4.52	10	306	8.85	40.7	4.60
15	444	8.33	37.8	4 54	15	453	8.30	39.4	4.75
20	578	7.85	35.6	4.54	20	594	7.77	37.9	4.88
25	701	7.37	33.3	4.52	25	729	7.18	35.9	5.00
30	818	6.76	31.6	4.57	30	854	6.80	33.3	4.90
40	1030	6.14	28.5	4.64	40	1083	5.94	29.3	4.93
50	1220	5.43	25.4	4.68	50	1282	5.19	25.6	4.93
60	1390	4.79	22.3	4.65	60	1458	4.54	22.6	4.98
70	1540	4.23	20.1	4.74	70	1614	3.95	20.0	5.06
80	1673	3.73	17.1	4 58	80	1751	3.44	17.6	5.12
90	1789	3.30	15 0	4.54	90	1871	2.99	15.0	5.02
105	1934	2.76	12.4	4.50	100	1973	2.61	13.0	4.98
120	2056	2.30	10 3	4.48	110	2060	2.28	11.0	4.82
135	2159	1.92	8.8	4.59	120	2133	2.01	9.0	4.48
150	2245	1.59	7.2	4.52	150	2290	1.42	7 0	4.92

Blei präparirt

Zeit	H	C	N	K
165	2316	1.33	5.7	4.29
180	2372	1.12	4.6	4.10
260	2544	0 48	2.6	5.43
300	2600	0.27	1.5	5.57
360	2652	0.075	1.0	13 4
400	2672	0	0	—

Blei polirt

Zeit	H	C	N	K
180	2402	1.00	5.2	5.18
205	2474	0.73	3.5	4.77
225	2518	0 57	2.5	4.40
240	2542	0.48	2.0	4.18
275	2587	0.32	1.5	4.83
315	2627	0.16	1.5	9.32

Bis zu 150 Minuten ist in beiden Versuchen die Konstanz des Quotienten eine befriedigende, dann wird sie aber weniger gut; dies rührt daher dass in diesem Zeitpunkte schon ca. 85 % des Caffeïns reduzirt sind; die Reduktionsgeschwindigkeit ist dann schon eine recht geringe, und die Versuchsfehler kommen dann immer stärker zur Geltung, vielleicht spielen dann auch Verarmungserscheinungen des Depolarisators eine Rolle.

Wie aus der Grösse der beiden Konstanten zu ersehen ist, verläuft nach 20 Minuten die Reduktion an der polirten Elektrode ein wenig rascher als an der präparirten.

Es folgen nunmehr die Angaben des anfänglichen Nutzeffektes (beobachtet nach 1 Minute) bei einer Reihe von Versuchen an präparirten und polirten Bleikathoden:

Präparirt %	Polirt %
46.1	49.0
47.9	44.4
45.4	44.3
45.0	43.7
44.2	43.4
43.9	43.0

Der anfängliche Nutzeffekt ist also in beiden Fällen der gleiche. Nimmt man hinzu, dass die Reduktionswirkung an den polirten Elektroden während der ersten 15 Minuten noch ein wenig ansteigt, wie es oben hervorgehoben wurde, so erhält man das Resultat, dass an einer polirten Bleielektrode die Caffeïnreduktion ein wenig energischer verläuft als an einer präparirten, ein Re-

sultat, was mit dem an den cylindrischen Kathoden gefundenem übereinstimmt.

Es ergiebt sich also, dass **die mechanische Oberflächenbeschaffenheit einer Bleikathode auf den quantitativen Verlauf der Reduktion von Caffeïn nur einen äusserst geringen Einfluss ausübt, und zwar dergestalt, dass die Reduktion desto rascher verläuft, je glätter die Kathode ist.**

Vorzug der Präparirung für präparative Zwecke.

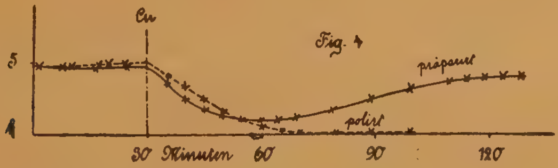
Man muss sich nunmehr fragen, warum sich bei den früheren Versuchen *Tafel's* mit polirten und rauhen Elektroden solche Unregelmässigkeiten ergaben. Am wahrscheinlichsten ist folgende Erklärung: *Tafel* hat früher darauf hingewiesen, wie schädlich Spuren von Fremdmetallen auf die Caffeïnreduktion wirken.[1]) Er hat auch gezeigt, dass diese störende Wirkung unter Umständen, z. B. bei Zusatz geringer Mengen eines Kupfersalzes, nur eine vorübergehende ist, dass in solchen Fällen die Reduktion, nachdem sie zeitweilig sehr verlangsamt wurde, sich allmählich mehr oder weniger vollkommen wieder erholte. Es ist nun denkbar, dass bei den früheren Versuchen, bei denen weder das Caffeïn noch die Schwefelsäure gereinigt worden waren, manchmal von vornherein kleine Mengen von Metall bei den Reduktionen zugegen waren, die auf der Kathode niedergeschlagen von dem Bleischwamm der präparirten Elektroden rasch aufgenommen wurden und so die Reduktion wenig störten, während sie sich mit dem harten polirten Blei nicht so rasch legiren konnten und so zu Unregelmässigkeiten Veranlassung gaben.

Um diese Erklärung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden an polirten und präparirten Kathoden einige vergleichende Versuche ausgeführt, und zwar unter denselben Versuchsbedingungen wie bei den zuletzt aufgeführten Reduktionen. Die Reduktionen

---

[1]) Ztschr. f. phys. Ch, 34, 187 (1900).

wurden zunächst 30 Minuten lang in normaler Weise in Gang gehalten, dann wurden kleine abgemessene Mengen einer Metallsalzlösung in den Kathodenraum eingetragen und nunmehr der Reduktionsverlauf weiter verfolgt. Die Ergebnisse zweier solcher Versuche, von denen der eine an einer polirten, der andre an einer präparirten Kathode ausgeführt wurde, geben folgende Kurven wieder. Die Resultate sind so dargestellt, das die Quotienten $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnconcentration}}$ berechnet wurden und als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten in Minuten als Abscissen aufgetragen sind. Man hat auf diese Weise ein sehr anschauliches Bild des Reaktionsverlaufes. Bei beiden Versuchen wurden 2 mg Kupfer pro qdm Kathodenfläche zugegeben, und zwar in Form einer Kupfersulfatlösung.



Der Unterschied bei beiden Versuchen tritt deutlich hervor. Während bei beiden Versuchen auf den Kupfersulfatzusatz hin die Reduktionswirkung zunächst stark sinkt, erholt sie sich am schwammigen Blei wieder fast genau zur ursprünglichen Höhe, während sie an der polirten Kathode ganz auf Null sinkt und sich innerhalb der Beobachtungszeit auch nicht wieder erhebt.

Diese Versuche sind deshalb von Wichtigkeit, weil sie zeigen, worin die eigentliche Bedeutung des von *Tafel* empfohlenen Präparirens der Kathoden für präparative Zwecke auch in solchen Fällen liegt, bei denen die Reduktion an glatten Elektroden mindestens ebenso rasch verläuft, als an präparirten. Man wird auch dann künftighin gut thun für praktische Zwecke die Kathoden zu präpariren, denn nicht immer ist es möglich, die Ausgangsmaterialien so sorgfältig zu reinigen, wie es bei den vorliegenden Versuchen der Fall war, und dann bietet die Blei-

schwammschicht einen gewissen, wenn auch begrenzten Schutz gegen metallische Verunreinigungen.

So stark, wie bei den oben aufgezeichneten zwei Versuchen tritt übrigens der Unterschied der beiden Kathoden gegenüber Kupfer nicht immer hervor. Wenn man beispielsweise weniger Kupfer nimmt, erholt sich zwar die Reduktion am präparirten Blei noch rascher als beim vorigen Versuche, aber auch an der polirten Kathode sinkt dann die Reduktion nicht ganz auf Null herab, sondern erholt sich auch hier wieder, wenn auch langsamer als an der präparirten Elektrode. Der Unterschied kann ja auch nur ein gradueller sein, er wird davon abhängen, wie tief die Bleischwammschicht und wie hart die Oberfläche der polirten Ektrode ist.

Eine durch Platin zum Stillstand gebrachte Reduktion erholt sich übrigens — wie auch schon *Tafel* beschrieben hat [1]) — auch an einer präparirten Kathode niemals; in diesem Falle bestehlt also zwischen den präpärirten und polirten Elektroden kein Unterschied.

Und endlich verhalten sich Arsen gegenüber die beiden Elektroden gerade umgekehrt, wie folgende Kurven lehren. Es sind wieder die Quotienten $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Caffeïnconcentration}}$ als Ordinaten, die Zeit in Minuten als Abscissen aufgetragen. Die Arsenmenge, die nach 30 Minuten zugesetzt wurde, betrug in beiden Fällen, 2.3 mg As pro qdm Kathodenfläche. (Zugegeben als $As_2 O_3$).

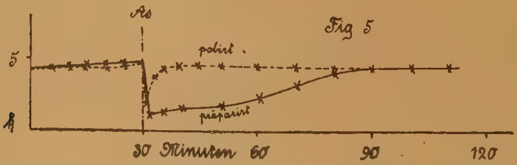


Fig 5

Für diesen Fall ergiebt sich die Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten der Kathoden nicht schwer: Das Arsen

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

wird ja dadurch unschädlich gemacht werden, dass es zu Arsenwasserstoff reducirt wird, und das wird rascher gehen, wenn es auf der glatten Elektrode frei liegt, als wenn es erst von dem Bleischwamm der präparirten Elektrode aufgenommen worden ist. Gegen das Arsen bietet also das Präpariren der Kathoden keinen Schutz, doch sind die Mengen Arsen, die störend wirken können, bereits so gross, dass sie auch bei präparativen Arbeiten leicht vermieden werden können.

Beziehung zwischen Reduktionswirkung und Potential der Kathode in reiner Säure.

Für die experimentelle Behandlung dieser Frage bot die im ersten Teile der Arbeit besprochene Erscheinung der Depression der Bleikathoden ein bequemes Hilfsmittel. Ich konnte dadurch willkürlich einer Elektrode ein hohes oder tiefes Potential erteilen und dann untersuchen, wie die Reduktion an einer solchen Kathode verläuft.

Die Versuche wurden an cylindrischen Bleielektroden von derselben Form und Grösse, wie ich es früher beschrieben habe, ausgeführt. Als Reduktionsapparat diente wieder der Apparat B. Die Reduktionen wurden genau wie die Potentialmessungen in zweifach normaler Schwefelsäure ausgeführt, die speziellen Versuchsbedingungen waren: Concentration des Caffeïns 20 g pro Liter; Stromconcentration 20 A pro Liter Kathodensäure; Stromdichte an der Kathode 12.5 A pro qdm; Temperatur ca. 15^0.

Der Gang eines Versuches gestaltete sich nun folgendermassen: In dem Potentialmessungsapparat von *Tafel* und *Schmitz* wurde das Potential der Kathode bei einer Stromdichte von gleichfalls 12.5 A pro qdm gemessen, und eventuell die Kathode durch langes Polarisiren in den Depressionszustand übergeführt. Inzwischen war der Reduktionsapparat vollkommen hergerichtet worden, die Caffeïnlösung eingefüllt, so dass durch einfaches Herausnehmen der Kathode aus dem Platintiegel und Einsetzen in die Zelle der Strom sofort geschlossen wurde und die Reduktion begann. Dadurch, dass der Gummistopfen in der Re-

duktionszelle in der Mitte eine ca. 20 mm weite Bohrung hatte, in die luftdicht ein kleinerer Gummistopfen passte, der schon während der Potentialmessung am oberen Teile der Kathode sass, wurde zugleich mit dem Einsetzen der Kathode in die Zelle diese gasdicht geschlossen. Und nach einiger Übung gelang es auch, die Widerstände im äusseren Stromkreise von vornherein so zu reguliren, dass die Elektrolyse sofort mit der richtigen Stromstärke einsetzte, so dass bereits $^1/_4$ Minute nach Beginn der Reduktiom mit dem Auffangen des Wasserstoffes begonnen werden konnte. Die Reduktion wurde eine Zeitlang ortgesetzt, dann die Kathode aus der Zelle herausgenommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und nunmehr an ihr wiederum das Potential bestimmt.

Dabei hat sich nun ergeben, dass, wenn die Kathode vor der Reduktion den normalen hohen Wert des Potentials (die normale hohe Überspannung) besass, dass dann die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt einsetzte und in durchaus normaler Weise weiter verlief. Der Potentialwert der Kathode nach der Reduktion war dann fast derselbe wie vor der Reduktion.

Beispiel: Eine rauhe Bleielektrode besass vor der Reduktion den Potentialwert 2.00 Volt, als anfängliche Stromausbeute nach 2 Minuten wurde N = 85 % beobachtet, und nachdem 1 Stunde lang reduzirt worden war besass die Kathode ein Potential von 2,02 Volt.

War umgekehrt das Potential der Kathode vor der Reduktion ein tiefes, so trat gar keine Reduktion des Caffeïns an der Kathode ein, und wurde nunmehr die Kathode auf ihr Potential hin untersucht, so zeigte dies auch noch fast den alten tiefen Wert.

Beispiel: Präparirte Kathode.

Potential vor der Reduktion	1,41 Volt
Nutzeffekt der Reduktion	0
Potential nach der Reduktion	1,44 —

Dieser Fall lässt sich jedoch sehr selten verwirklichen, nämlich nur dann, wenn die Kathode sehr intensiv deprimirt worden ist, so dass sie ihren abnormen Zustand hartnäckig behält. Ich habe ja schon im ersten Teile der Arbeit gezeigt, dass eine deprimirte Kathode wieder in den normalen Zustand mit hohem Potential (hoher Überspannung) übergeht, wenn sie unter Anwendung einer Zelle zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum polarisirt wird. Dies ist ja nun auch der Fall, wenn man die deprimirte Kathode in den Reduktionsapparat bringt, und es lässt sich deshalb erwarten, dass während der Reduktion die deprimirte Kathode in den normalen Zustand übergeht. Diesen dritten Fall zeigt in anschaulicher Weise folgende Curve, in der der Nutzeffekt der Reduktion als Ordinate, die Zeit in Minuten als Abscisse aufgetragen ist.

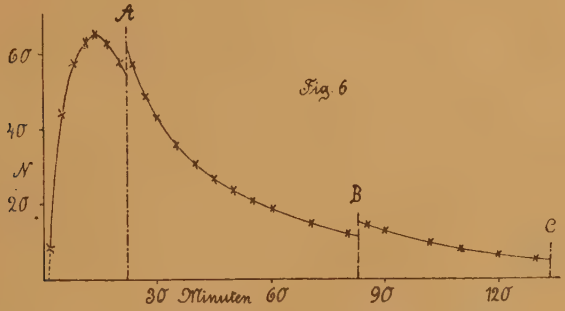


Fig. 6

Eine präparirte Kathode besass vor der Reduktion das Potential 1.44 Volt (also ungefähr dasselbe wie im vorigen Beispiel). Der nach 2 Minuten bestimmte Nutzeffekt der Reduktion war 8 % (der wirklich „anfängliche“ Nutzeffekt ist jedenfalls, wie aus der Curve hervorgehrt, gleich Null). Der Nutzeffekt steigt aber sehr rasch an uud besitzt nach 14 Minuten den Wert 66 %, oder umgerechnet auf die Anfangsconcentration des Caffeïns 80 %, um dann in normaler Weise zu fallen. Im Zeitpunkte A (22 Minuten) wurde die Reduktion unterbrochen und das Potential der Kathode gemessen, es zeigte sich zu 1.91 Volt, also dem normalen Werte für schwammige Blei-

elektroden (siehe Tabelle im 1. Teile der Arbeit!). Nunmehr wurde die Kathode wiederum in den Reduktionsapparat eingesetzt, und jetzt begann auch die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt zu 57 %, oder umgerechnet auf die Anfangsconcentration des Caffeïns 87 %, um dann normal weiterzugehen. Im Punkte B (83 Minuten) wurde die Reduktion abermals unterbrochen, und wiederum das Kathodenpotential gemessen. Es war konstant geblieben und hatte den Wert von 1.92 Volt. Nochmals wurde die Reduktion aufgenommen, welche mit dem Nutzeffekt von 14 % einsetzte (die Umrechnung auf die Anfangsconcentration des Caffeïns ist nunmehr schon sehr ungenau, sie ergiebt N = 61 %). Endlich wurde im Punkte C (130 Minuten) die Reduktion nochmals abgebrochen und das Kathodenpotential gemessen; es zeigte wiederum den Wert 1.92 Volt.

In den folgenden 2 Tabellen sind alle Versuche zusammengestellt, die ich dermassen ausgeführt habe. Die erste Reihe enthält das Kathodenpotential in reiner Säure vor der Reduktion ε_1, die zweite den anfänglichen nach 3/4 oder 2 Minuten beobachteten Nutzeffekt (N_1), die dritte Reihe den maximalen Nutzeffekt, umgerechnet auf die Anfangsconcentration des Caffeïns (N_2), die vierte Reihe die Zeit dieses maximalen Nutzeffektes in Minuten (t), [o bedeutet, das die Reduktion sofort mit dem maximalen Nutzeffekt einsetzt], die fünfte Reihe endlich das nach der Reduktion gemessene Potential ε_2.

Die Tabelle a bezieht sich auf rauhe, die Tabelle b auf präparirte Bleielektroden.

Tabelle a)

ε_1	N_1 3/4 Min.	N_1 2 Min.	N_2	t	ε_2
1.52	0[1])	16	98	14	2.04
1.62	17.8	17	71	30	1.99

[1]) Aus der Kurve extrapolirt.

1.99	84	80	84	0	—
2.00	—	81	85	0	—
2.01	—	85	89	0	2.02

Tabelle b)

ε_1	N_1 3/4 Min.	N_1 2 Min.	N_2	t	ε_2
1.38	0	1	73	15	—
1.38	0	10	84	9	—
1.41	0	0	0	—	1.44
1.44	0	8	80	14	1.91
1.41	—	23	—	—	—
1.44	—	44	72	11	—
1.67	—	45	—	—	—
1.71	50	52.5	63	5	—
1.91	—	87	87	0	1.92

Zu den Tabellen sind einige Bemerkungen nötig: Die Geschwindigkeit, mit der eine deprimirte Kathode beim Reduziren in den normalen Zustand übergeht, hängt nicht nur davon ab, wie hoch ihr Potential im Depressionszustande war, sondern dafür sind noch andere Faktoren ziemlich verwickelter Natur massgebend. Deshalb ist es vorgekommen, wie man in den Tabellen sieht, dass von 2 Kathoden mit gleichem Depressionspotential die eine nach 2 Minuten erst mit 1 %, die andere zu dieser Zeit schon mit 10 % Nutzeffekt reduzirt. Das wesentliche Moment liegt in diesen Fällen darin, dass bei ihnen allen im ersten Moment der Nutzeffekt gleich 0 ist, die Zahlen für die 2. Minute sind nur mit angeführt, um den Vergleich mit den folgenden Kathoden, bei denen für 3/4 Minuten noch keine Messungen vorlagen, zu gestatten.

Aus dem gleichen Grunde darf man aus den Zahlen natürlich auch nicht mathematische Beziehungen zwischen Kathodenpotentialund Nutzeffekt ableiten wollen.

Ungeachtet dessen sieht man aber ganz klar, wie der anfängliche Nutzeffekt der Reduktion bei Kathoden mit tiefem Potential (tiefer Überspannung) Null ist und erst bei einem Potentiale von ca. 1.6 Volt (am rauhen Blei) erkennbar und allmählich immer höher wird, je höher das Potential (je höher die Überspannung) der Kathode vor der Reduktion war, und wie er erst mit dem maximalen Nutzeffekt zusammenfällt, wenn der Wert des Kathodenpotentials in reiner Säure eine gewisse obere Grenze überschritten hat.

Ferner erhellt aus den Tabellen, dass, wenn eine solche deprimirte Kathode durch die Reduktion wieder in den normalen Zustand übergegangen ist, dass sie dann eine Reduktionswirkung zeigt, die von der einer von Anfang an normal gewesenen Kathode nicht abweicht. Denn die Zahlen für den maximalen Nutzeffekt stimmen alle annähernd überein. Auffallend ist noch der sehr hohe maximale Nutzeffekt bei dem 1. Versuch der Tabelle a, allein die nach der Reduktion vorgenommene Potentialmessung giebt sehr gut Rechenschaft davon, denn sie zeigt auch ein ausnahmsweise hohes Potential an.

Es seien noch 2 Zahlenreihen angeführt, die Kathoden aus Bleilegirungen zukommen. Die eine bestand aus 95 % Blei mit 5 % Zinn, die andere enthielt neben 95 % Blei 5 % Antimon. Bei besassen die übliche cylindrische Form und wurden vor der Verwendung in der gewöhnlichen Art mit Seesand abgerieben. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie bei den vorigen Beispielen. ε_1 bedeutet hier wieder den vor der Reduktion gemessenen Potentialwert der Kathode in reiner Säure, N_1 den nach 2 Minuten beobachteten anfänglichen Nutzeffekt der Reduktion in %.

Blei-Zinn		Blei-Antimon	
ε_1	N_1	ε_1	N_1
1.670	0	1.45	0
1.674	1	1.51	0
1.68	2.4	1.53	0
1.83	4.8	1.55	11
1.85	5.9	1.95	71

Die Zahlen zeigen wiederum sehr klar, wie der anfängliche Nutzeffekt der Reduktion immer höher wird, je höher das Kathodenpotential in reiner Säure (je höher die Überspannung) war.

Damit ist die Frage: Ist für Kathoden aus ein- und demselben Metall der quantitative Verlauf der Reduktion abhängig von dem Potential der Kathode in reiner Säure? dahin zu beantworten, dass tatsächlich die Geschwindigkeit, mit der Caffeïn an Bleikathoden reduzirt wird, sich abhängig gezeigt hat von dem Kathodenpotential in reiner Säure dergestalt, dass die Reduktion desto energischer verläuft, je höher das Kathodenpotential in reiner Säure (je höher die Überspannung) war.

Beziehungen zwischen Reduktionswirkung und Potential der Kathode während der Reduktion.

Es war nunmehr der Reiz gross, Versuche darüber anzustellen, ob sich nicht gesetzmässige Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Reduktionswirkung finden lassen würden.

Wenn dies gelingen sollte, war es aber unumgänglich nötig, das Potential während der Reduktion selbst zu messen, und damit berühre ich eine neue Frage: Wie wirkt überhaupt Caffeïn auf das Kathodenpotential? Unter Anwendung der *Haber-Luggin'* schen Capillare musste sich ja das Potential an einer Kathode auch während der Reduktion nach der im ersten Teile der Arbeit beschriebenen direkten Messmethode bestimmen lassen,

und diese Messungen sind in der Tat auch ohne weitere Schwierigkeiten geglückt. Die diesbezüglichen Versuche führte ich im horizontalen Reduktionsapparate aus, später wurden auch einige Versuche an Quecksilber angestellt. Als Elektrolyt diente wiederum die zweifach normale Schwefelsäure. Zunächst wurde die Elektrolyse in reiner Säure in Gang gesetzt und zwar mit einer kathodischen Stromdichte von 4 A pro qdm — bei Anwendung von 50 ccm Kathodensäure ergiebt dies eine Stromconcentration von 20 A pro Liter —. Nachdem die Elektrolyse einige Minuten in Gang war, wurden 2 ccm der Säure ausgesaugt und 2 ccm einer Caffeïnlösung, enthaltend 0.1 g Caffeïn, einfliessen lassen. Diese Zugabe wurde nach je 5 Minuten noch 2 mal wiederholt. Die folgenden Zahlen geben das Ergebnis zweier verschiedener Versuche:

Kathodenpotential in reiner Säure	1.880 Volt	1.888 Volt
Erste Zugabe von 0.1 g Caffeïn	1.890 „	1.898 „
Zweite „ „ „ „	1.878 „	1.892 „
Dritte „ „ „ „	1.850 „	1.860 „

Die beiden Versuche zeigen also ganz übereinstimmend das Resultat, dass durch den ersten Caffeïnzusatz das Potential um 0.01. Volt erhöht, durch den zweiten Zusatz wieder auf den ursprünglichen Wert, durch den dritten endlich um weitere 0.03 Volt erniedrigt wird. Die Wirkung des ersten Decigramms Caffeïn ist entschieden unerwartet und merkwürdig; sie bewirkt eine Steigerung der Polarisation anstatt einer Depolarisation, und erst die weiteren Zusätze von Caffeïn wirken depolarisirend. Eine bündige Erklärung für dieses Verhalten lässt sich noch nicht geben, doch ist es wahrscheinlich, dass sich die Wirkung des Caffeïns aus zwei entgegengesetzten Componenten zusammensetzt. Einmal wirkt es, wie es ja zu erwarten ist, depolarisirend, dann aber verstärkt es gleichzeitig die spezifische Überspannung[1]) der Bleikathode. Bei kleinen Caffeïnzugaben über-

[1]) Die Einführung dieses Begriffes der „spezifischen Überspannung" erscheint für solche Überlegungen zweckmässig, trotzdem letztere bis jetzt

wiegt zunächst die zweite Wirkung, die aber in dem Maase von der erstgenannten Wirkung compensirt und schliesslich übertroffen wird, wie die Caffeïnmenge zunimmt.

Diese verstärkende Wirkung des Caffeïns auf die spezifische Überspannung zeigt sich gar nicht bei Quecksilberkathoden. Der Zusatz von nur 0.1 g Caffeïn wirkt hier bereits kräftig depolarisirend, wie folgender Versuch zeigt:

Polarisation von Quecksilber in 50 ccm 2 n H_2SO_4 Stromstärke 1 A, Temperatur 15.5°.

Kathodenpotential in reiner Säure	1.929 Volt
Zugabe von 0.1 g Caffeïn, in 2 ccm Säure gelöst	1.898 „
Das Potential steigt im Laufe von 15 Min. wieder auf	1.919 „

Das Caffeïn wirkt also an Quecksilberkathoden nur depolarisirend, und wenn man eine grössere Menge Caffeïn reduzirt und zugleich mit dem Kathodenpotentiale auch den Nutzeffekt der Reduktion misst, so stösst man auf eine überaus einfache Beziehung: Das Kathodenpotential stellt sich dann in jedem Moment so ein als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte und also der zur Reduktion des Caffeïns verbrauchte Strom auf seine Höhe ohne Einfluss wäre. Dies zeigt die folgende Tabelle, welche unter N den Nutzeffekt, unter 100-N also den zur Wasserstoffentwicklung verbrauchten Stromanteil (in $^0/_0$), unter I die aus diesem letzteren Stromanteil berechnete Stromdichte, unter ε_1 das in reiner Säure bei dieser Stromdichte beobachtete Potential und unter ε_2 das bei der Reduktion des Caffeïns bei dem betreffenden Nutzeffekt gemessene Potential angiebt.

---

wohl kaum zahlenmässig definirt werden kann. Unter der spezifischen Überspannung einer Kathode soll nach einem Vorschlage des Herrn Prof. Tafel die Wirkung derjenigen auf die Überspannung Einfluss übenden Faktoren zusammengefasst werden, welche nur von der Natur der Kathode und nicht, oder nicht direkt von der des Elektrolyten und von den Stromverhältnissen etc. abhängig sind.

N	100-N	I	ε_1	ε_2
75.5	24.5	1.0	1.865	1.861
50.4	49.6	2.0	1.898	1.897
25.8	74.2	3.0	1.918	1.916
0	100	4.0	1.932	1.933

Mit dieser Gesetzmässigkeit steht eine weitere Beziehung in engem Zusammenhange, die sich ebenfalls aus diesem Reduktionsversuche an Quecksilber ergiebt. Es zeigt sich nämlich, dass unter diesen Bedingungen, gleichbleibende Stromstärke, aber abnehmende Caffeïnconcentration, das während der Reduktion gemessene Kathodenpotential mit dem Nutzeffekte der Reduktion durch eine logarithmische Funktion verknüpft ist, die sich darstellen lässt durch die Formel:

$$\varepsilon = A \ln (100-N) + B$$

vorbei A und B zwei Konstanten bedeuten.[1])

Der Versuch ist derselbe, dem die vorhin aufgeführten Zahlen entnommen worden sind. Unter N sind die Nutzeffekte aufgeführt derart, dass je zwei aufeinanderfolgende Werte von (100-N) im Verhältnis 1 : 1,2 resp. 1 : 1,4 stehen. Wenn diese Werte von N nicht direkt beobachtet worden waren, wurden die zugehörigen Potentialwerte aus der Nutzeffektkurve interpolirt. ε bedeutet das Kathodenpotential, Δ 1.2 resp. Δ 1.4 die Differenzen zwischen je zwei aufeinander folgenden Potentialwerten, in Millivolt, die ja konstant sein müssen, wenn eine logarithmische Funktion vorliegt.

---

[1]) Diese logarithmische Beziehung muss nach dem oben dargelegten Satze natürlich auch zwischen Kathodenpotential und Stromdichte in reiner Säure bestehen. In der Tat ist diese Gesetzmässigkeit schon vor den Reduktionsversuchen bei den Überspannungsmessungen aufgefunden und als sehr genau gültig festgestellt worden; die bald erscheinende Arbeit des Herrn Prof. Tafel wird ausführlich darauf eingehen.

N	100-N	ε	Δ 1.2
88.7	11.3	1.838	—
—	—	—	—
83.7	16.3	1.839	2
80.5	19.5	1.841	7
76.6	23.4	1.848	10
71.9	28.1	1.858	10
66.3	33.7	1.868	9
59.6	40.4	1.877	8
51.6	48.4	1.885	11
41.9	58.1	1.896	6
30.3	69.7	1.902	11
16.4	83.6	1.913	9
0	100.3	1.922	

N	100-N	ε	Δ 1.4
88.7	11.3	1.838	1
84.2	15.8	1.839	8
77.9	22.1	1.847	16
69.0	31.9	1.863	17
56.6	43.4	1.880	17
39.2	60.8	2.897	16
14.9	85.1	1.913	

Unter Benutzung der *Brigg*'schen Logarithmen berechnet sich die Konstante A nach obiger Gleichung $A = 0{,}113$.

Der schon erwähnte Einfluss, den das Caffeïn auf die spezifische Überspannung des Bleis ausübt, macht es unwahrscheinlich, dass sich hier dieselben Gesetzmässigkeiten zu erkennen geben wie bei der Reduktion an Quecksilberkathoden. Vielmehr wird man erwarten, dass die während der Reduktion gemessenen Kathodenpotentiale stets höher ausfallen werden als die sich nach den gefundenen Gesetzen berechnenden. Dies ist in der Tat auch so, wie der folgende Versuch zeigt. Er wurde im horizontalen Reduktionsapparat unter denselben Bedingungen wie die Reduktion am Quecksilber ausgeführt; die Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie oben.

N	100-N	I	ε_1	ε_2
75 %	25 %	1.0	1.815	1.846
50 %	50 %	2.0	1.872	1.892
0	100 %	4.0	1.900	1.921

Die gefundenen Potentialwerte während der Reduktion sind also durchweg um zwei bis drei Hundertstel Volt höher als die entsprechenden Werte in reiner Schwefelsäure. Trotzdem gilt die am Quecksilber aufgefundene logarithmische Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und dem Werte 100-N unter

denselben Bedingungen auch angenähert an der Bleikathode; die sekundäre Erhöhung des Kathodenpotentials scheint also immer annähernd gleich zu sein.

Die folgende Tabelle enthält die Werte N, 100-N, ε und Δ 1.2 in derselben Weise wie die Tabelle vom Quecksilberversuch.

N	100-N	ε	Δ 1.2
36.6	33.4	1.844	18
59.9	40.1	1.862	25
51.9	48.1	1.887	13
42.3	57.7	1.900	17
30.8	69.2	1.917	

$A = 0.196$.

Nachdem diese Versuche gezeigt hatten, wie das Caffeïn das Kathodenpotential an Blei und Quecksilber in verdünnter Schwefelsäure beeinflusst, mögen nunmehr diejenigen Versuche folgen, die ein Bild davon geben, wie sich bei gleichbleibender Stromstärke und Caffeïnconcentration die Reduktionsgeschwindigkeit ändert, wenn man das Kathodenpotential eine Reihe von Werten durchlaufen lässt. Bei der Versuchsanordnung ging ich dabei von der schon mehrfach erwähnten Erscheinung des störenden Einflusses von Fremdmetallen aus, die *Tafel* früher beschrieben hat.[1]) Giebt man während der Caffeïnreduktion an einer Bleikathode ein Kupfer-, Silber- oder Platinsalz in den Kathodenraum, so wird die Reduktion mehr oder weniger verlangsamt, eventuell ganz unterdrückt, und gleichzeitig sinkt die Klemmspannung des Elektrolyseurs. Dieses Sinken der Klemmspannung schrieb *Tafel* auf Rechnung einer Verminderung der kathodischen Polarisation und nahm es zum Ausgangspunkte seiner Theorie der elektrolytischen Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen. An diese Erscheinung knüpfte ich an und führte die Versuche so aus, dass ich zunächst eine Reduktion von Caffeïn an einer vorher rauh geriebenen Bleielektrode in Gang setzte und nunmehr eines der Salze zugab. Während der folgenden Minuten

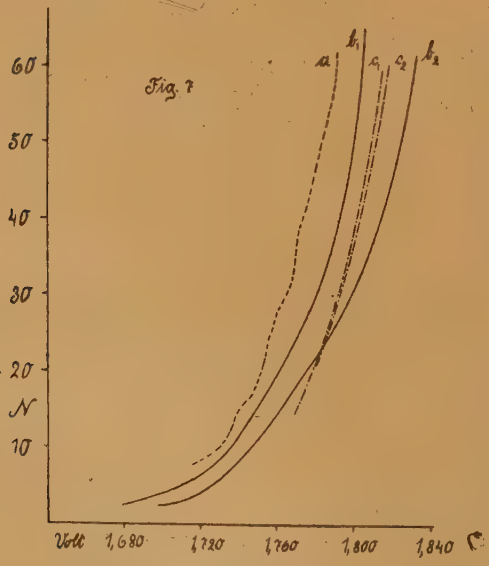
[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 34, 187 (1900).

wurden dann sowohl die Nutzeffekte der Reduktion als auch die jeweils herrschenden Kathodenpotentiale möglichst rasch hintereinander gemessen, und es kam nun darauf an, dass die Menge des Fremdmetallzusatzes so getroffen worden war, dass die Reduktion innerhalb kurzer Zeit (etwa 20 Minuten) auf einen kleinen Betrag heruntergedrückt wurde. Dann konnte die Menge des während dieser Zeit reduzirten Caffeïns gegenüber dem noch vorhandenen Caffeïn vernachlässigt werden und somit die Caffeïnconcentration konstant angenommen werden; die Stromstärke wurde durch fortwährendes Reguliren der äusseren Widerstände auf gleicher Höhe gehalten. Die Bedingung, gerade soviel Fremdmetall in den Kathodenraum zu geben, dass die Reduktion innerhalb etwa 20 Minuten bis auf einen sehr kleinen Betrag herabgedrückt wurde, konnte leider nur bei einigen der ausgeführten Versuche innegehalten werden. Bei den Versuchen, bei welchen der Abfall der Reduktionswirksamkeit zu langsam erfolgte, musste der während dieser Zeit entsprechende Caffeïnverlust in Betracht gezogen werden, und die Nutzeffekte wurden unter Zugrundelegung der Proportionalität zwischen Nutzeffekt und Caffeïnconcentration[1]) auf die Anfangsconcentration umgerechnet.

Die Versuche wurden mit Zusätzen von Platin- Silber- und Kupfersalzen ausgeführt. Strenggenommen hat man es allerdings in all' diesen Fällen nicht mehr mit der Abhängigkeit des Nutzeffektes vom Potential an einer Bleikathode, sondern an einer Bleiplatin-, Bleisilber- resp. Bleikupferkathode zu tun, und die Versuche müssten deshalb im nächsten Kapitel unter dem Gesichtspunkte eines eventuellen spezifischen Einflusses des Kathodenmetalles auf die Geschwindigkeit der Reduktion abgehandelt werden; ich führe sie aber hier an, weil sich einmal aus diesen Versuchen ein solcher Einfluss nicht klar erkennen lässt, und vor allem, weil mich bei ihnen mehr die Form der

[1]) Diese Proportionalität ist nur angenähert vorhanden, vergl. auch den diesbez. Satz im vorigen Kapitel.

Kurve der Abhängigkeit des Nutzeffektes vom Potential als die absoluten Werte dieser Grössen interessirt. Die Versuche wurden im horizontalen Reduktionsapparat an rauh geriebenen Bleielektroden ausgeführt. Die Schwefelsäure war zweifach normale, verwandt wurden 50 ccm für den Kathodenraum, in der 2 g Caffeïn gelöst waren. Stromconcentration 20 A pro Liter, Stromdichte 4.0 A pro qdm. Bei Versuch a wurden 0.62 mg Ag in Form von Silbersulfat, bei b_1 0.62 mg Cu als Kupfersulfat, bei b_2 0.42 mg Cu in derselben Form, bei c_1 0.0075 mg Pt als Platinchlorid und bei c_2 endlich 0.04 mg Pt[1]) zugegeben. Ich habe in der Figur 7 die Nutzeffekte als Ordinaten, die zu derselben Zeit herrschenden Kathodenpotentiale auf der Abscissenachse aufgetragen.



Wie man sieht, ist der Verlauf der Kurven in allen Fällen ein ähnlicher, sie haben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, den Verlauf der Exponentialfunktion.

Für die folgende Tabelle sind diejenige Nutzeffekte N benutzt worden, die fortlaufend im Verhältnis 1 : 1,5 stehen. Sofern nicht direkte Beobachtungen des betreffenden Nutzeffektes vorlagen, wurden die Werte für die zugehörigen Potentiale aus der empirischen Nutzeffektkurve interpolirt. Unter ε

---

[1]) Die auffallende Unwirksamkeit des Platins bei diesem Versuche rührt jedenfalls daher, dass eine Platinchloridlösung (Concentration:

sind die zu N gehörenden jeweiligen Kathodenpotentiale und unter Δ die Differenzen derselben in Millivolt notirt, die ja konstant sein müssen, wenn der Nutzeffekt eine Exponentialfunktion des Kathodenpotentials ist.

N	Versuch a		b_1		b_2		c_1		c_2	
	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ	ε	Δ
4	—		—		—		1.720	10	1.700	18
6	—		—		—		1.730	13	1.718	16
9	1.726	12	—		—		1.743	15	1.734	12
13 1/2	1.788	15	—		—		1.758	17	1.746	14
20 1/4	1.753	12	1.778	13	1.780	12	1.775	25	1.760	21
30 3/8	1.765	14	1.791	14	1.792	16	1.800	20	1.781	17
45 9/16	1.779		1.805		1.808		1.820		1.798	

Endlich sei noch ein Versuch mit einer geringeren Caffeïnconcentration von nur 1 g pro 50 ccm Säure erwähnt; die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben. Zugegeben wurde 0.3 mg Cu.

N	d	
	ε	Δ
4	1.696	24
6	1.720	24
9	1.744	30
13 1/2	1.774	28
20	1.802	23
30	1.825	11
45	1.836	

Der Wert für A_1 in der Gleichung der Exponentialfunktion

$$N = C.e^{A_1 \cdot \varepsilon}$$

0.01 mg Pt pro ccm) verwandt wurde, die bereits 2 Jahre lang gestanden hatte, während für den vorhergehenden Versuch die Lösung neu bereitet worden war.

wurde für alle Versuche unter Benutzung der *Brigg*'schen Logarithmen und unter Zugrundelegung des ersten und des letzten Wertes der Versuche berechnet und ergab folgende Zahlen:

Versuch	A_1	$\frac{1}{A_1}$
a	13.2	0.076
b_1	13.0	0.077
b_2	12.6	0.076
c_1	10.5	0.095
c_2	10.7	0.093
d	7.5	0.134

Die reciproken Werte von A_1 geben Zahlen, die in grober Annäherung mit der Konstanten A übereinstimmen, welche sich aus der logarithmischen Beziehung zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt bei wechselnder Caffeïnconcentration an Quecksilberkathoden ergab.

Die Versuche mit Platinzusatz, die im Anfang recht regelmässig verlaufen, konnten leider nicht weiter fortgeführt werden, als es in der Figur geschehen ist, da innerhalb der nächsten Minute das Potential in dem einen Falle auf 1.340 Volt, im andren Falle auf 1.452 Volt fast sprungartig sinkt. Die dann sofort vorgenommene Messung des Nutzeffektes ergab wie zu erwarten das Resultat, dass keine Spur einer Reduktion mehr stattfinde.

Die anderen Kurven sind nicht bis zu ihrem unteren Ende fortgesetzt, weil dann die Versuchsfehler im Verhältnis zu den geringen Werten des Nutzeffektes zu gross werden und den weiteren Verlauf der Versuche ungenau machen.

Ein gänzliches Aufhören der Reduktion bei einem bestimmten Potentiale lässt sich ja nach der Form der Kurven überhaupt nicht erwarten, solange noch Wasserstoffionen entladen werden. Praktisch aber wird die Reduktion schon bei noch recht hohen Kathodenpotentialen bedeutungslos. Bei drei Versuchen mit

Kupfersulfatzugabe wurde bei 1.65 Volt aus der Reduktionszelle nur 0.1 ccm Wasserstoff pro Minute weniger entwickelt als aus dem Voltameter (Stromstärke 1 A.); und bei 1.55 Volt konnte bei einem dieser Versuche (die anderen wurden nicht fortgesetzt) überhaupt kein Unterschied der Wasserstoffvolumina mehr erkannt werden. Bei einem vierten Versuche mit Kupferzusatz konnte bereits bei 1.70 Volt keine Differenz der Wasserstoffvolumina aus Zelle und Voltameter mehr beobachtet werden.

Ein anschauliches Bild der Abhängigkeit des Nutzeffektes vom jeweiligen Kathodenpotential giebt noch folgender Versuch: Wie bei den vorigen Versuchen (dieselben Versuchsbedingungen, aber nur 1 g Caffeïn) habe ich die Reduktion durch Kupfersulfatzusatz gestört, (0.31 mg Cu) und nun die Reduktion solange verfolgt, bis sie ein Minimum erreicht hatte und sich dann langsam wieder erholte. Unter N sind die Nutzeffekte, unter ε die Kathodenpotentiale angegeben.

ε	N
1.835 Volt	45 %
1.798 —	18.8 —
1.745 —	10.0 —
1.725 —	6.3 —
1.705 —	4.4 —
1.690 —	3.7 —
1.675 —	3.7 —
1.700 —	3.7 —
1.722 —	3.7 —
1.726 —	5.0 —
1.740 —	6.3 —
1.750 —	7.5 —
1.766 —	10.0 —
1.791 —	15.0 —
1.806 —	20.0 —

Wie man also sieht, sinkt mit fallendem Kathodenpotential der Nutzeffekt auf ein Minimum von 3.7 %, um dann in dem Maasse sich langsam wieder zu erholen, wie das Potential steigt; und zwar sind die Nutzeffekte dann annähernd wieder dieselben, wie bei dem gleichen Potentiale am Anfange des Versuchs.

Aus all' diesen Versuchen geht hervor, dass unter den angegebenen Bedingungen die Grenze einer noch deutlich erkennbaren Reduktion von Caffeïn an Bleielektroden bei 1.60—1.70 Volt liegt. Das Zinn, das in Bezug auf die Höhe der Überspannung den 3 Metallen Quecksilber, Blei und Cadmium am nächsten steht, zeigt nun in reiner verdünnter Schwefelsäure unter denselben Stromverhältnissen, unter denen die Reduktionen ausgeführt wurden, ein Kathodenpotential von 1.76 Volt, also einen Wert, bei dem am Blei die Reduktion noch mit einem Nutzeffekt von 10 % bis 20 % verläuft. Am Zinn wird Caffeïn, wie ich schon früher erwähnt habe, nicht reduzirt; es besteht also ein Widerspruch zwischen diesen Befunden, dessen Lösung sich aber unerwartet einfach durch folgenden Versuch ergab: An einer horizontalen Zinnkathode (aus reinem „Banka-Zinn" gegossen) wurde im horizontalen Reduktionsapparat die Elektrolyse mit 50 ccm einer zweifach normalen Schwefelsäure in Gang gesetzt, die Säure dann ausgesaugt und 50 ccm einer Lösung von 1 g Caffeïn in 2 n H_2SO_4 eingefüllt. Dabei zeigte sich, dass der Caffeïnzusatz das Potential stark herabdrückte, trotzdem keine Reduktion stattfand.

Potential in reiner Säure	1.760 Volt
Zugabe von Caffeïn	1.670 —
fällt innerhalb 6 Minuten weiter auf	1.641 —
steigt dann langsam wieder bis auf	1.697 —

Die Messung des Wasserstoffs ergab Differenzen von 0 bis 0.05 ccm pro Minute zwischen Zelle und Voltameter, es fand also keine nachweisbare Reduktion statt. Eine Wiederholung des Versuchs in der Form, dass von Anfang an Caffeïn zu der Kathodenflüssigkeit gesetzt wurde, ergab dasselbe Resultat.

Der Zusatz von Caffeïn erniedrigt also das Kathodenpotential am Zinn auf einen Wert, bei dem auch an Blei keine sicher nachweisbare Reduktion mehr stattfindet, und es ergiebt sich damit für das Nichteintreten der Reduktion am Zinn eine befriedigende Erklärung, vorläufig rätselhaft ist aber die merkwürdige depolarisirende Wirkung des Caffeïns, obgleich es gar keinen Wasserstoff zur Reduktion verbraucht.

Die oben dargelegten, für 2 n H_2SO_4 gefundenen Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang zwischen Nutzeffekt der Reduktion und Kathodenpotential lassen sich in concentrirter Säure nicht mehr in derselben Weise erkennen, während ich wegen der früher erwähnten Proportionalität von Stromausbeute und Caffeïnconcentration gerade hier recht einfache Beziehungen erwartet hatte. Tatsächlich überwiegt aber hier die schon in verdünnter Säure beobachtete dort aber stark zurücktretende Wirkung eines Caffeïnzusatzes auf die spezifische Überspannung der Kathode so sehr, dass die Kathodenpotentiale in caffeïnhaltiger Säure bis zu sehr hohen Caffeïnconcentrationen höher sind, als in reiner Schwefelsäure. Die folgenden beiden Versuche wurden im horizontalen Reduktionsapparate an Bleielektroden ausgeführt. Die Schwefelsäure war 40 procentig; verwandt wurden 50 ccm, die 1.25 g Caffeïn gelöst enthielten. Stromdichte 5 A pro qdm; Stromconcentration 25 A pro Liter.

1. Bleikathode präparirt:

Potential in reiner Säure	1.873	Volt
Zugabe der Caffeïnlösung	1.812	—
Nach 100 Minuten	1.848	—

2. Bleikathode rauh:

Potential in reiner Säure	1.863	Volt
Zugabe der Caffeïnlösung	1.850	—
Steigt innerhalb 20 Min. auf	1.865	—
Nach weiteren 40 Min.	1.880	—

Verlauf der Reduktion an Kathoden aus verschiedenem Metall.

Wie im ersten Teile der Arbeit gezeigt worden ist, kommt dem Quecksilber und dem Blei fast genau das gleiche, dem Cadmium aber ein erheblich tieferes Potential in reiner Säure zu. Man konnte also erwarten, dass an Quecksilber und Blei die Reduktion ungefähr gleich rasch, am Cadmium wesentlich langsamer verlaufe. Das letztere ist thatsächlich auch der Fall:

An einer cylindrischen Cadmiumelektrode von 10 mm Durchmesser wurde in dem grösseren der Reduktionsapparate die Reduktion von Caffeïn unter folgenden Bedingungen in Gang gesetzt: Kathodenflüssigkeit 50 ccm zweifach normale Schwefelsäure, 1 g Caffeïn enthaltend; Stromconcentration 20 A pro Liter; kathodische Stromdichte 12.5 A pro qdm; Temperatur ca. 20°.

Die Reduktion begann mit einem Nutzeffekt von 35 %, der im Laufe von 6 Minuten auf 52 % anstieg (auf die Anfangsconcentration des Caffeïns umgerechnet 56 %), um dann wieder langsam zu sinken. Die Reduktion an rauhen Bleielektroden beginnt unter denselben Versuchsbedingungen, wie aus den früher angeführten Zahlen hervorgeht, mit ungefähr 80 % Nutzeffekt.

An Quecksilber und Blei erfüllt sich aber die Forderung nicht. In den Reduktionsapparaten für horizontale Kathoden wurden die Versuche unter den folgenden gleichen Bedingungen in Gang gesetzt: 1 g Caffeïn, gelöst in 50 ccm 2 n H_2SO_4; Stromconcentration 20 A pro qdm; Temperatur beim Versuch an Quecksilber ca. 15°, am Blei ca. 18°.

Der beobachtete anfängliche Nutzeffekt war folgender:

	Quecksilber		Blei	
Zeit	N	ε	N	ε
1	100 %	1.840 Volt	78 %	1.847 Volt
3	89 „	1.848 „	67 „	1.844 „
5	85 „	1.849 „	64 „	1.844 „
7	81 „	1.851 „	62 „	1.850 „

Am Quecksilber war die Reduktion bereits nach 1 Stunde und 40 Minuten zu Ende, am Blei erst nach 2 Stunden und 10 Minuten. Während der Reduktion wurden auch die Kathodenpotentiale gemessen, sie sind in der Tabelle unter ε mit angegeben, auf gleiche Temperatur corrigirt.

Während also an beiden Metallen am Anfang der Reduktion das Kathodenpotential fast gleich ist, verläuft am Quecksilber bei gleicher Caffeïnconcentration die Reduktion entschieden energischer als am Blei. Dieses Ergebnis stimmt nun vollkommen mit dem überein, das *Tafel* und *Schmitz* bei Vergleichung der Reduktionsgeschwindigkeiten von Caffeïn an Quecksilber und Blei in 50 % Schwefelsäure gefunden haben.[1] Sie beobachten, dass unter gleichen Bedingungen (2.5 g Caffeïn, 50 ccm Kathodenflüssigkeit und 3.0 A Stromstärke) die Reduktion am Quecksilber bedeutend energischer verläuft als am Blei, damals allerdings auf Grund der *Caspari*'schen Überspannungszahlen in dem Glauben, dass dieser Befund in Übereinstimmung mit der Stellung der beiden Metalle in der Überspannungsreihe stehe. Ich habe aber nun gezeigt, dass auch in 50 % Schwefelsäure bei 12.0 A pro qdm Stromdichte (also unter denselben Bedingungen) die Kathodenpotentiale von Bei rauh und Quecksilber gleich sind.

Es folgt also aus den Beobachtungen sowohl in verdünnter als auch in concentrirterer Schwefelsäure, dass die schnellere Reduktion des Caffeïns am Quecksilber gegenüber der Reduktion am Blei ihren Grund nicht in der Höhe der Kathodenpotentiale hat.

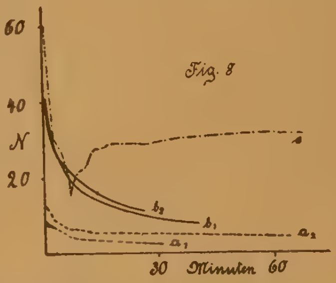
Versuche mit Succinimid.

Das Studium des quantitativen Verlaufs der Succinimidreduktion und ihres Zusammenhanges mit der kathodischen Überspannung resp. dem Kathodenpotentiale ist erheblich schwieriger

[1] Ztschr. f. Elektroch. 8, 281 (1902).

als beim Caffeïn. Nach meinen Ergebnissen scheint es, dass hier die Entstehung von Zwischenprodukten bei der Reduktion eine grosse Rolle spielt, die dann unter den verschiedenen Bedingungen der Reduktion in verschiedenartiger Weise verändert werden. Eine endgültige Aufklärung über den Mechanismus der Succinimidreduktion wird deshalb erst möglich sein, wenn auch der rein chemische Verlauf der Reduktion näher untersucht worden ist. Die Versuche, die ich hier aufführen will, können deshalb nur als ein Beitrag zu dieser Aufklärung betrachtet werden.

Zunächst ist es auffällig, dass die Reduktion des Succinimids an Bleikathoden in 50 % Schwefelsäure rascher als in zweifach normaler verläuft, so dass eine Ausnutzung der Reduktion für präparative Zwecke überhaupt nur in concentrirter Säure möglich ist. Diese Thatsache zeigen die Figuren (b) und (c) in Figur 8. Alle drei Reduktionen sind in gleicher Weise an präparirten Bleikathoden ausgeführt und zwar b_1 und b_2 in zweifach normaler, c in 50 % Schwefelsäure. Die weiteren Bedingungen waren: Horizontaler Reduktionsapparat; 50 ccm Kathodenflüssigkeit, enthaltend 2.5 g Succinimid; Stromstärke 1.0 A; Stromconcentration 20 A pro Liter; Temperatur 15 bis 16°. Bei allen drei Versuchen fällt zunächst die Nutzeffektkurve sehr rasch. Nach dieser ersten Periode folgt in 50 % Säure ein rascher Aufstieg des Nutzeffektes bis zu ca. 30 %, während in der zweifach normalen Säure der Nutzeffekt bald auf nur ein Drittel dieses Wertes heruntersinkt. Mit diesem Nutzeffekte würde die Reduktion der ganzen Imidmenge ca. 30 Stunden dauern.



Die in die Figur 8 mit aufgenommenen Kurven a_1 und a_2 beziehen sich auf Reduktionen an rauhen Bleielektroden, die

unter genau denselben Bedingungen ausgeführt sind wie die Reduktionen b_1 und b_2. Diese Nutzeffektkurven lehren eine neue Tatsache, die nach den Befunden am Caffeïn überraschen musste, nämlich dass die Succinimidreduktion in verdünnter Schwefelsäure an präparirten Bleielektroden entschieden energischer verläuft als an rauhen Bleikathoden. Nach den Erfahrungen bei der Caffeïnreduktion musste man sofort an die Möglichkeit denken, dass geringe Verunreingungen im Kathodenraume anwesend seien, die ihren Einfluss am rauhen Blei stärker geltend machen als am präparirten. Diese Möglichkeit wurde jedoch ausgeschlossen auf Grund von Potentialmessungen während der Reduktion. Am rauhen Blei beträgt, wie früher gezeigt, unter denselben Strombedingungen wie sie oben angewendet sind, das Kathodenpotential in reiner Säure 1.90 Volt. Bei den Reduktionen a_1 und a_2 setzte das Kathodenpotential mit 1.87 und 1.89 Volt ein und stieg im Laufe einer halben Stunde auf 1.91 resp. 1.92 Volt; war also dann höher als das in reiner Säure! Von einer metallischen Verunreinigung kann also keine Rede sein.

Die Überlegenheit der päparirten Kathode über die rauhe zeigte sich aber nicht mehr in 50 % Schwefelsäure. Der Verlauf der Reduktion ist dann an beiden Kathoden fast genau derselbe, wie die folgende Tabelle lehrt. Als dritter Versuch ist in die Tabelle die Reduktion an Quecksilber unter denselben Bedingungen wie an Blei aufgenommen. Die Versuchbedingungen waren: Horizontaler Reduktionsapparat, resp. Apparat mit Quecksilberkathode; Kathodenflüssigkeit 50 ccm 50 % Schwefelsäure, die 2.5 g Succinimid gelöst enthielten; Stromstärke 3.0 A., Stromconcentration 60 A pro Liter, kathodische Stromdichte 12 A pro qdm; Temperatur 18° bis 20°.

(t) bezeichnet die Zeit, (N) den Nutzeffekt, (ε) das gleichzeitig gemessene Kathodenpotential.

	Blei präparirt		Blei rauh		Quecksilber	
t	N	ε	N	ε	N	ε
1	16.9 %	Volt	16.3 %	1.829 Volt	15.9 %	1.920 Volt
5	19.3 „	1.730 „	21.6 „	1.896 „	15.8 „	1.920 „
10	22.2 „	1.762 „	25.3 „	1.917 „	15.8 „	1.921 „
15	24.9 „	1.780 „	28.6 „	1.922 „	15.4 „	1.922 „
20	27.1 „	1.804 „	29.7 „	1.928 „	15.4 „	1.922 „
30	30.2 „	1.860 „	29.4 „	1.936 „	14.7 „	1.922 „
40	29.2 „	1.898 „	27.7 „	1.941 „	13.9 „	1.922 „
60			24.1 „	1.953 „		
90			19.3 „	1.956 „		

Am Blei setzt also die Reduktion mit einem Nutzeffekt von 16 % ein, und dieser steigt dann innerhalb 20 bis 30 Minuten auf ca. 30 %. Am Quecksilber beginnt die Reduktion mit fast genau demselben Nutzeffekt, der aber dann nicht weiter ansteigt, sondern konstant bleibt, resp. ein wenig sinkt; die Reduktion am Quecksilber verläuft also bedeutend langsamer als am Blei. Die Potentialmessung zeigt, dass am Blei das Potential von Beginn der Reduktion ab unablässig steigt, was mit dem Ansteigen der Reduktionsgeschwindigkeit in Zusammenhange zu stehen scheint, während am Quecksilber das Potential ebenso wie die Reduktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. Von der rascheren Reduktion des Succinimids am Blei gegenüber dem Quecksilber giebt jedoch der Kathodenpotential keine Rechenschaft. Am Anfange der Reduktion, solange die Reduktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen gleich ist, ist das Potential am rauhen Blei — die präparirte Bleikathode kann wegen der vergrösserten Oberfläche nicht in Betracht gezogen werden — bedeutend niedriger als am Quecksilber, und wenn dann nach 15 Minuten die beiden Potentiale gleich geworden sind, beträgt der Nutzeffekt am Blei schon fast das doppelte von dem am Quecksilber. Die Ursache, welche die verschiedene Reduktion des Succinimids

am Blei und Quecksilber veranlasst, kann also nicht in der Höhe der Kathodenpotentiale gesucht werden.

Wie schon mehrmals hervorgehoben wurde, ist in 50 % Schwefelsäure das Kathodenpotential an rauhem Blei und Quecksilber gleich und beträgt bei 12.0 A pro qdm Stromdichte und 18° Temperatur 1.90 Volt.

Sowohl das Potential am Quecksilber als am Blei nach 5 Minuten liegen aber bei der Succinimidreduktion — wie man aus der Tabelle ersieht, — über diesem Werte. Das Succinimid zeigt also wiederum das merkwürdige Verhalten, die specifische Überspannung des Blei's und Quecksilbers zu erhöhen. Um dieses nochmals besonders zu konstatiren, wurden deshalb die Versuche in etwas anderer Form wiederholt:

Eine rauhe horizontale Bleikathode wurde wiederum in 50 % Schwefelsäure mit 12.0 A pro qdm Stromdichte polarisirt, diesmal aber ohne Succinimid. Dann wurden 1 ccm 50 % Säure, enthaltend 0.1 g Succinimid, eingefüllt und hierauf 5 Minuten gewartet. Es wurden nunmehr 2 ccm der Succinimidlösung eingefüllt, wieder 5 Minuten gewartet, dann 5 ccm eingefüllt, und nach weiteren 10 Minuten endlich 10 ccm der Kathodenflüssigkeit ausgesaugt und 10 ccm Succinimidlösung eingetragen. Die Temperatur betrug 17—18.5°; die Werte sind auf 18.0° korrigirt.

Anfangspotential	1.897	Volt,	bleibt 5 Minuten konstant, um dann während einer Stunde langsam auf
	1.917	„	zu steigen
Zugabe v. 0.1 g Succinimid	1.921	„	steigt in 5 Minuten
auf	1.922	„	
„ „ 0.2 g „	1.923	„	„ „ „ „
auf	1.924	„	
„ „ 0.5 g „	1.925	„	„ „ 10 „
auf	1.931	„	
„ „ 1.0 g „	1.935	„	„ „ „ „
auf	1.947	„	

Der Versuch bestätigt also das Ergebnis der Reduktion. Je mehr Succinimid zugegeben wird, umso höher steigt das Kathodenpotential. Dass beim Reduktionsversuch das Potential mit einem Werte einsetzte, der unter dem gewöhnlichen Potentialwerte in 50 % Säure liegt, scheint mir seinen Grund darin zu haben, dass sich vor Stromschluss die Kathode in der 50 % Säure an der Oberfläche etwas oxydirt hat. Das sehr rasche Ansteigen des Potentials während der ersten 3 Minuten weist wenigstens darauf hin, denn solche Abnormitäten am Anfange einer Reduktion habe ich am Blei manchmal beobachtet.

Nunmehr wurde noch der entsprechende Versuch am Quecksilber angestellt; hier wurde aber, nachdem sich einmal ein konstanter Potentialwert in reiner 50 % Säure eingestellt hatte, gleich 1.0 g Succinimid, gelöst in 10 ccm Säure zugegeben (nachdem zuvor 10 ccm der Kathodenflüssigkeit ausgesaugt worden waren) die Versuchsbedingungen waren sonst dieselben wie beim Blei.

Potentialwert in 50 % Schwefelsäure	1.898	Volt
fällt in 30 Minuten auf	1.896	„
Zugabe von 1.0 g Succinimid	1.923	„
fällt während 10 Minuten auf	1.921	„

Also dasselbe Resultat wie bei der Reduktion: Zusatz von Succinimid bringt eine Verstärkung der Polarisation hervor.

Beziehung zwischen Reduktionswirkung und Potential der Kathode in reiner Säure.

Zur Entscheidung dieser Frage verfuhr ich ganz ähnlich wie bei der Caffeïnreduktion. In dem Überspannungsapparat von *Tafel* und *Schmitz* wurde an der rauhen Bleikathode das Potential bestimmt, dann die Kathode in den bereits vorbereiteten Reduktionsapparat mit Succinimid gebracht und hier möglichst rasch der Nutzeffekt der Reduktion gemessen. Bei Eintritt

der Reduktion wurde nach 3 Minuten die Reduktion wieder abgebrochen, und die Kathode in dem mit neuer Schwefelsäure gefüllten Überspannungsapparate wieder auf ihr Potential hin untersucht.

Die verwendeten Bleikathoden waren die bereits früher beschriebenen Cylinder von 10 mm Durchmesser, sie waren mit Seesand und Watte rauh gerieben. Ihr Potential wurde wie bei der Caffeïnreduktion in 2 n H_2SO_4 bei einer Stromdichte von 12.5 A pro qdm bestimmt. Die Reduktion des Caffeïns musste aus den oben erwähnten Gründen in 50 % Schwefelsäure vorgenommen werden, und zwar wurden 2.5 g Succinimid in 50 ccm Säure gelöst. Die Stromstärke bei der Reduktion betrug 1.2 A, die Stromdichte an der Kathode also 15 A pro qdm, und die Stromconcentration 24 A pro Liter. Die Temperatur sowohl bei der Potentialmessung als auch bei der Reduktion lag zwischen 10° und 12°.

Die hohen Potentialwerte der Kathode wurden durch sorgfältiges Abreiben mit Sand und Wasser, die tiefen durch künstlich hervorgerufene Depression im Platintiegel erreicht.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der 4 Versuche verzeichnet. Dabei bedeutet ε_1 das Kathodenpotential vor der Reduktion, N den nach 1 Minute gemessenen Nutzeffekt der Reduktion und ε_2 das Potential nach der Reduktion.

ε_1	N	ε_2
1.41 Volt	0	1.39 Volt
1.50 „	0	1.47 „
1.93 „	17.7 %	1.98 „
1.95 „	21.6 „	2.01 „

Die Versuche lehren also, *dass das Succinimid nicht reduzirt wird an Bleikathoden mit sehr tiefem Potential, resp. Überspannung (1.41 und 1.50 Volt).* Nach der Elektrolyse [1]) besitzen die Kathoden in diesem Falle

[1]) Die Elektrolyse wurde im einen Falle 13 Minuten, im anderen 2 Stunden fortgesetzt, ohne dass Reduktion eintrat.

auch noch ihr niederes Potential (1.39 und 1.47 Volt). An Bleikathoden mit hohem Potential (Überspannung) tritt dagegen sofort lebhafte Reduktion des Succinimids ein, und das nach der Reduktion gemessene Potential ist um ca. 0,05 Volt höher als vor der Reduktion. (Diese Erhöhung des Potentials bestätigt die schon im vorigen Kapitel mitgeteilte Beobachtung, dass das Succinimid die spec. Überspannung des Bleis erhöht).

Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung hat zu folgenden allgemeinen Ergebnissen für die Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen geführt:

1. Die elektrolytische Reduktion solcher Körper tritt nur an Kathoden aus solchen Metallen ein, deren Kathodenpotential in reiner Säure einen besonders hohen Wert besitzt. (Die also eine hohe kathodische Überspannung zeigen). Diese Metalle sind Quecksilber, Blei und Cadmium.

2. Auch an diesen Metallen tritt die elektrolytische Reduktion nicht ein, wenn man sie künstlich in einen Zustand bringt, in welchem sie in reiner Säure ein tiefes Kathodenpotential (eine geringe Überspannung) besitzen. Vielmehr zeigt sich ein Eintreten der Reduktion erst dann, wenn das Kathodenpotential der Elektrode in reiner Säure eine gewisse obere Grenze überschritten hat, und die Reduktion setzt dann umso energischer ein, je höher das Potential der Kathode in reiner Säure vor der Reduktion war.

3. Blei und Quecksilber zeigen in reiner Säure das gleiche Kathodenpotential, resp. die gleiche Überspannung. Trotzdem verläuft die Reduktion von Caffeïn am Quecksilber rascher als am Blei und die des Succinimids umgekehrt am Blei energischer als am Quecksilber. Auch die Potentialmessung während der Reduktion giebt von diesem Verhalten keine Rechenschaft. Es

wirkt also unter Umständen ausser dem Kathodenpotentiale noch das Kathodenmetall selbst auf die Geschwindigkeit der Reduktion ein.

4. Aus der Thatsache, dass die Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen nur an Quecksilber, Blei und Cadmium eintritt und aus der Tabelle der Kathodenpotentiale in reiner Säure ersieht man, dass der Bereich des Kathodenpotentials, welcher für die Reduktion von Caffeïn, Succinimid und ähnliche Substanzen praktisch in Betracht kommt, ein ziemlich kleiner ist. Die untere Grenze liegt beim Caffeïn für eine Stromdichte von 4.0 A pro qdm bei 1.6 bis 1.7 Volt, wie aus der Nichtwirksamkeit einer Zinnkathode einerseits, aus den Versuchen der Unterdrückung der Reduktion von Caffeïn an Blei andrerseits folgt; und die obere Grenze mit 1.90 Volt bei 4.0 A pro qdm ist dadurch gegeben, dass bis jetzt ein für die Reduktion verwendbares Material mit höherer Überspannung als Quecksilber und Blei nicht gefunden werden konnte.

5. Es hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass durch die Zugabe von Caffeïn und Succinimid bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure nicht immer eine Erniedrigung des Kathodenpotentials eintritt. Kleine Mengen Caffeïn bewirken am Blei zunächst eine geringe Erhöhung des Potentials und erst grössere eine Erniedrigung; in concentrirterer Säure bewirken auch noch grössere Mengen Caffeïn eine Verstärkung der Polarisation. Am Quecksilber besteht dieser Einfluss nicht. Am Zinn endlich bewirkt eine Caffeïnzugabe eine Depolarisation der Kathode, obwohl gar kein Wasserstoffverbrauch seitens des Caffeïns stattfindet.

Succinimid erhöht an Blei sowohl wie an Quecksilber das Kathodenpotential, und zwar wächst diese Wirkung mit der Menge des zugegebenen Succinimids.

Speciell für die Reduktion des Caffeïns am Blei hat sich noch Folgendes ergeben:

6. Die Reduktionsgeschwindigkeit hängt kaum bemerkbar von der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit der Kathoden ab, und zwar verläuft die Reduktion am polirten Blei ein wenig rascher als am schwammigen, die rauhen Kathoden stehen zwischen diesen beiden.

Die Oberflächenbeschaffenheit des Bleis wirkt jedoch unter Umständen sekundär ziemlich stark auf den Verlauf der Reduktion ein dadurch, dass etwaige, in der Kathodenflüssigkeit enthaltene Fremdmetalle an einer „präparirten" Kathode weniger schädlich wirken als an einer glatten (ausgenommen Platin und Arsen).

7. Bei der Reduktion in verdünnter Säure stellt sich das Kathodenpotential in jedem Momente so ein, als ob nur die elektrolytische Wasserstoffentwicklung statthätte und also der zur Reduktion des Caffeïns verbrauchte Strom auf seine Höhe ohne Einfluss wäre.

Bei gleichbleibender Stromstärke aber wechselnder Caffeïnconcentration ist das während der Reduktion gemessene Kathodenpotential mit dem Nutzeffekte der Reduktion durch eine logarithmische Funktion verbunden, so, dass sich das Potential folgendermassen darstellen lässt:

$$\varepsilon = A \ln (100\text{-}N) + B$$

wobei A und B zwei Konstanten bedeuten.

8. In verdünnter Säure hängt ferner der quantitative Verauf der Caffeïnreduktion an Bleikathoden bei gleichbleibender Stromstärke und Caffeïnconcentration nur von dem während der Reduktion gemessenem Kathodenpotentiale ab, und zwar verläuft die Reduktion desto rascher, je höher das jeweilige Kathodenpotential ist. Als Funktion des Kathodenpotentials geht dann der Nutzeffekt nach folgender Gleichung aus jenem hervor:

$$N = Ce^{A_1 \cdot \varepsilon}$$

worin C und A_1 zwei Konstanten bedeuten.

9. Speciell für die Succinimidreduktion hat sich ergeben, dass sie in 50 % Säure rascher verläuft als in 2 fach

ormaler, dass ferner in 2 fach normaler Säure die Reduktion am schwammigen Blei rascher verläuft als am rauhen, dass dieser Unterschied aber nicht mehr in 50 % Säure hervortritt.

Auf Grund dieser Resultate lassen sich nun die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion schwer reduzirbarer Substanzen in folgender Weise betrachten: Man muss sich dabei vergegenwärtigen, was es überhaupt bedeutet, wenn ein Metall in reiner Säure ein abnorm hohes Kathodenpotential (eine hohe Überspannung) besitzt. Dies sagt ja nichts andres aus, als dass in diesem Falle der entladene Wasserstoff eine viel grössere elektromotorische Wirksamkeit besitzt als molekularer Wasserstoff unter Atmosphärendruck, und dass erst secundär dieser „wirksame Wasserstoff" in gewöhnlichen molekularen Wasserstoff übergeht und dann in Gasform entweicht.

Über die Ursache dieser grösseren elektromotorischen Wirksamkeit des zunächst gebildeten Wasserstoffs kann man verschiedener Meinung sein. Entweder man kann mit Nernst annehmen, dass sich an der Kathode molekularer Wasserstoff unter gewaltig hohem Druck befindet, oder man kann die Tafelsche Hypothese bevorzugen, dass eine Zeitlang der entladene Wasserstoff in Form von Atomen existirt, oder man kann sich endlich denken, dass die entladenen Wasserstoffatome mit dem Kathodenmetall eine Verbindung eingehen oder sich selbst zu einem Körper polymerisiren, der von dem gewöhnlichen Wasserstoffmolekül verschieden ist.

Hält man an diesen allgemeinen Gesichtspunkten fest, so lässt sich aus dem sub 1) und 2) mitgeteilten Ergebnisse, dass eine Reduktion nur eintritt, wenn das Kathodenpotential in reiner Säure eine gewisse Höhe erreicht hat, folgern, dass die Reduktion, mindestens in einer ersten Phase, von dem mit einer grossen elektromotorischen Wirksamkeit ausgestatteten Wasserstoffe besorgt werden muss und nicht etwa von dem Kathodenmetalle selbst, denn dann wäre es absolut unverständlich, warum eine Bleikathode mit geringer Überspannung nicht wirkt. In diesen Reduktionsvorgang greift unter Umständen aber das Kathoden-

metall ein, indem es entweder rein katalytisch die Reaktion zwischen Wasserstoff und Substanz beschleunigt oder indem es sich an einer weiteren Veränderung des primären Reduktionsproduktes direkt chemisch beteiligt. Dieser Schluss ergiebt sich aus dem dritten der erhaltenen Resultate, welches ja aussagte, dass sich für die Reduktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Metallen ausser dem Kathodenpotentiale noch andere Faktoren geltend machen, die von der Natur des Metalles und der Natur der zu reduzirenden Substanz abhängen. Diese specifische Metallwirkung kann natürlich in manchen Fällen fehlen, wie es bei der Reduktion von Caffeïn an Bleikathoden der Fall zu sein scheint. Auf die Indifferenz des Bleis in diesem Falle deutet wenigstens der im fünften Satze ausgesprochene Umstand, dass die Reduktionsgeschwindigkeit nicht von der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden abhängt, also davon, ob man das Blei im harten polirten Zustande mit kleiner Oberfläche oder in schwammiger Form mit grosser Oberfläche verwendet.

Die Metallwirkung muss aber bei der Caffeïnreduktion am Quecksilber tätig sein, und sie scheint vor allem bei der Reduktion des Succinimids am Blei eine grosse Rolle zu spielen, was aus den Beobachtungen der Succinimidreduktion (Satz 9) hervorgeht.

Von den Resultaten, die sich speciell auf die Reduktion des Caffeïns in verdünnter Schwefelsäure beziehen, ist das auffallendste, dass sich an Quecksilberkathoden (und annähernd auch an Bleikathoden) das Kathodenpotential während der Reduktion in jedem Momente so einstellt, als ob nur die elektrolytische Gasentwicklung stattfände und also der zur Reduktion des Caffeïns verbrauchte Strom auf die Höhe des Kathodenpotentials ohne Einfluss wäre.

Zu dem gleichen Resultate gelangt man nun, wie ich im folgenden zeigen will, durch eine einfache Überlegung, wenn man zu der Hypothese, dass sowohl die Reduktion des Caffeïns als auch die Bildung des Kathodenpotentials durch den „wirk-

samen“ Wasserstoff hervorgerufen werden, noch die zweite Annahme hinzunimmt, dass sowohl die Reduktion als auch die Bildung des molekularen Wasserstoffs aus dem wirksamen Wasserstoffe vollständig und als Reaktionen von derselben Ordnung verlaufen, d. h. dieselbe Molekülzahl (resp. Atomzahl) an „wirksamen“ Wasserstoff verbrauchen:

Nach der ersten dieser Hypothesen ist das Kathodenpotential in reiner Säure eine Funktion der Concentration des wirksamen Wasserstoffs und wird bestimmt einerseits durch die Menge des zugeführten wirksamen Wasserstoffs d. h. also die Stromstärke I, andrerseits durch die Geschwindigkeit, mit welcher der wirksame Wasserstoff in molekularen Wasserstoff übergeht. Diese Geschwindigkeit lässt sich durch das Produkt $k.c_1^m$ ausdrücken, worin C_1 die Concentration des wirksamen Wasserstoffs, m die Molekülzahl desselben, die in Reaktion tritt und k endlich den Geschwindigkeitscoëfficienten der Reaktion bedeutet und angenommen wird, dass die Reaktion $m\,Hx \twoheadrightarrow n\,H_2$ vollständig verläuft. Diese Geschwindigkeit $k.c_1^m$ wird gemessen durch die Stromstärke I, es ist also

$$\alpha\, I = k.c_1^m$$

worin α einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Daraus ergiebt sich

$$C_1 = \sqrt[m]{\frac{\alpha.\, I}{k}} \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Setze ich nun während der Elektrolyse den Depolarisator Caffeïn zu der Schwefelsäure, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher der wirksame Wasserstoff verschwindet, vergrössert, die Concentration desselben also bei gleichbleibender Stromdichte verkleinert, und deshalb wird das Kathodenpotential sinken. Nenne ich den Faktor, der angiebt, wievielmal mehr in diesem Falle Wasserstoff zur Reduktion verbraucht wird als zur Wasserstoffgasbildung, q, d. h. verschwindet in derselben Zeit, in der die Reaktion

$$m\,Hx \twoheadrightarrow n\,H_2$$

mit der Geschwindigkeit $k \cdot c_1^m$ abläuft, ausserdem noch der q fache Betrag des wirksamen Wasserstoffs zur Reduktion, so hat dies auf die Concentration des wirksamen Wasserstoffs denselben Einfluss, als ob der Geschwindigkeitscoëfficient k der Wasserstoffgasbildung auf den $q + 1$ fachen Betrag vergrössert worden wäre. Der wirksame Wasserstoff verschwindet nunmehr mit einer Geschwindigkeit von $(q + 1) \cdot k \cdot c_2^m$, wobei C_2 die nunmehrige Concentration des wirksamen Wasserstoffs bedeutet. Und da diese Geschwindigkeit, die sich zusammensetzt aus Wasserstoffgasbildung plus Reduktion des Caffeïns, wiederum proportional der Stromstärke I ist, so folgt:

$$\alpha . I = (q + 1)\, k \cdot c_2^m$$

(Diese Gleichung gilt aber eben nur , wenn m für beide Vorgänge übereinstimmt)

Daraus folgt

$$C_2 = \sqrt[m]{\frac{\alpha . \quad I}{(q + 1)\, k}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\ a)$$

Der Wert $(q + 1)$ lässt sich aus dem Nutzeffekt der Reduktion leicht berechnen. Denn da N den zur Reduktion verbrauchten Teil des wirksamen Wasserstoffs in Procenten, also 100-N den zur Wasserstoffgasbildung verwandten bezeichnet, so ist q nach seiner Definition gleich $\frac{N}{100-N}$ und deshalb

$$q + 1 = \frac{N}{100-N} + 1 = \frac{100}{100-N}$$

Man kann nun aber die Vorgänge während der Reduktion auch noch von einer anderen Seite betrachten. Durch die Reduktion des Caffeïns sinkt bei gleichbleibender Stromstärke die Wasserstoffgasbildung auf einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes, den ich mit $\frac{1}{p}$ bezeichnen will. Lasse ich nun zunächst den Prozess der Caffeïnreduktion in Bezug auf die Bildung des Kathodenpotentials ganz ausser acht, indem ich annehme, das

Potential werde nur von dem gasförmig entweichenden Wasserstoffe bestimmt, so kann ich auch sagen, die ursprüngliche Stromstärke I sei auf den Wert $\frac{I}{p}$ gesunken. Daraus ergiebt sich aus der Gleichung 1 die nunmehrige Concentration des wirksamen Wasserstoffs zu

$$C_3 = \sqrt[m]{\frac{\alpha. I}{p. k.}} \quad . \quad . \quad . \quad (1\ b)$$

Die Zahl $\frac{1}{p}$ ist aber durch den Nutzeffekt N ausgedrückt nach ihrer Definition gleich $\frac{100\text{-}N}{100}$, also

$$p = \frac{100}{100\text{-}N} = q + 1$$

(q + 1) und p sind also zahlenmässig gleich, damit sind auch die Formeln 1 a und 1 b identisch, welche die Concentration des wirksamen Wasserstoffs angeben, und da nun das Kathodenpotential eine Funktion der Concentration dieses wirksamen Wasserstoffs ist, so ergiebt sich das experimentell bestätigte Resultat: Das Kathodenpotential stellt sich während der Reduktion des Caffeïns in jedem Augenblicke so ein, als ob nur die elektrolytische Gasentwicklung statthätte, und der zur Reduktion des Caffeïns verbrauchte Stromanteil ist auf die Höhe des Kathodenpotentials ohne Einfluss.

Über die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins.

Allgemeiner Teil.

Durch seine Untersuchungen über die Konstitution des Strychnins hat *Tafel* gezeigt,[1]) dass man demselben folgende Konstitutionsformel zuschreiben muss:

$$(C_{20}H_{22}ON)\begin{array}{l} \diagup CO \\ \quad\;\; | \\ \diagdown\!\!\diagdown N \end{array}$$

Das mit der Carbonylgruppe verbundene Stickstoffatom ist dabei direkt mit einem Benzolkern verknüpft, und man hat das Strychnin als ein cyklisches Säureanilid aufzufassen. Bei den Versuchen *Tafels* nun, den Carbonylsauerstoff durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne doch dabei das andere im Strychninmolekül enthaltene Sauerstoffatom anzugreifen, hat sich die elektrolytische Reduktion als ein sehr geeignetes Hilfsmittel erwiesen. Mit Hilfe dieser Methode glückte es *Tafel*, aus dem Strychnin zwei wasserstoffreichere Körper zu gewinnen, die er Tetrahydrostrychnin und Strychnidin nannte, und denen er folgende Konstitutionsformeln zuschrieb:[2])

---

[1]) Ann. d. Chem. **264**, 37; 268, 233.

[2]) Ann. d. Chem. **301**, 291.

$$(C_{20}H_{22}ON)\left\langle\begin{matrix}CH_2\,OH\\NH\end{matrix}\right. \qquad (C_{20}H_{22}ON)\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ N\end{matrix}\right.$$

Tetrahydrostrychnin   Strychnidin

Die beiden Reduktionsprodukte wurden damals in ungefähr gleicher Menge erhalten, und es blieb dabei unentschieden, ob beide Körper während der Reduktion gleichzeitig nebeneinander gebildet würden, oder ob einer aus dem anderen entstehe.

Nach dem inzwischen von *Tafel* ausgearbeiteten Verfahren für die präparative elektrolytische Reduktion [1]) habe ich nun die Reduktion des Strychnins im geschlossenen Apparat wiederholt, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, und dabei hat sich ergeben, dass das Strychnin zum grössten Teile zu Tetrahydrostrychnin reduzirt wird, wenn man bei tiefer Temperatur arbeitet und dass umso mehr Strychnidin entsteht, je höher man die Versuchstemperatur steigen lässt. Man wird also annehmen, dass bei der Reduktion zunächst das Tetrahydrostrychnin entsteht und dass dieses dann unter dem Einflusse der Schwefelsäure Wasser abspaltet und dabei unter Ringschliessung in das Strychnidin übergeht. —

Durch eine Arbeit von *Moufang* und *Tafel* [2]) ist wahrscheinlich gemacht worden, dass dem B r u c i n eine Konstitutionsformel zukommt, die der des Strychnins sehr ähnlich ist und aus ihr durch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen durch 2 Methoxylgruppen hervorgeht:

$$(C_{20}H_{20}\ (OCH_3)_2\ ON)\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ N\end{matrix}\right.$$

Ich habe deshalb versucht, ob man mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion aus dem Brucin analoge Reduktionsprodukte gewinnen kann, wie aus dem Strychnin, und dies ist in der That

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2209 (1909).

[2]) Ann. d. Chem. 304, 24.

auch der Fall. Wenn man die Reduktion bei genügend tiefer Temperatur — nicht über 15° — vornimmt, so lässt sich aus den Reduktionprodukten ein krystallisirter Körper isoliren, der die empirische Formel $C_{23}H_{30}O_4N_2$ besitzt, also dem Tetrahydrostrychnin entspricht. Er soll deshalb auch als *Tetrahydrobrucin* bezeichnet werden, und seiner Entstehungsweise nach kommt ihm höchstwahrscheinlich folgende Konstitution zu:

$$[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\begin{matrix}\diagup CH_2OH \\ \diagdown NH\end{matrix}$$

Bei dieser Formulirung sollte man nun allerdings erwarten, dass das Tetrahydrobrucin, analog dem Tetrahydrostrychnin, ein Nitrosamin liefern würde, was aber nicht der Fall ist; vielmehr scheint die salpetrige Säure nur oxydirend zu wirken. Womit dies zusammenhängt, ist nicht recht ersichtlich, doch erscheint trotzdem die angebene Formel als die wahrscheinlichste.

Im Gegensatz zum Strychnin konnte aber aus den Reduktionsprodukten des Brucins kein dem Strychnidin entsprechendes Produkt isolirt werden, vielmehr entsteht ein solches aus dem Tetrahydrobrucin erst, wenn man dies über 200° erhitzt. Dann spaltet es Wasser ab nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{30}O_4N_2 = C_{23}H_{28}O_3N_2 + H_2O$$

Das entstehende Produkt, das ich *Brucidin* nennen will, muss man dann folgendermassen formuliren:

$$[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown N\end{matrix}$$

analog dem Strychnidin.

In Bezug auf seine Farbenreaktionen allerdings uuterscheidet sich das Brucidin vom Strychnidin,[1]) dies wird jedoch dadurch erklärlich, dass es für das Zustandekommen derselben beim Strychnidin wahrscheinlich nötig ist, dass in dem im Strychnidinmolekül enthaltenen Benzolkern die p Stellung zum Anilidstick-

---

[1]) Ann. d. Chem. **301**, 307.

stoff unbesetzt sein muss,[1]) während sie im Brucin und damit auch im Brucidin durch eine Methoxylgruppe besetzt zu sein scheint.[2])

Die Anwesenheit dieser Methoxylgruppen im Brucin erklärt auch das Auftreten von amorphen, sehr luftempfindlichen Substanzen bei der Reduktion des Brucins, während die Bildung derartiger Stoffe bei der Reduktion des Strychnins nicht beobachtet worden sind. Es findet jedenfalls während der Reduktion durch die Schwefelsäure eine teilweise Verseifung der Methoxylgruppen statt, wie dies auch bei Wirkung der Salpetersäure auf Brucin beobachtet worden ist.[3])

Die Reduktionsprodukte des Brucins unterscheiden sich von denen des Strychnins noch durch ihre viel grössere Löslichkeit sowie die geringere Neigung zum Krystallisiren, Eigenschaften, die auch andere aus Brucin erhaltene Produkte im Gegensatz zu den Strychninderivaten besitzen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **304**, 26.
[2]) Ann. d. Chem. **304**, 26.
[3]) daselbst 33.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Strychnins im geschlossenen Apparat.[1])

Ich habe drei Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt:

1. Concentration des Strychnins 100 g pro Liter; Kathodensäure 60 % Schwefelsäure, Anodensäure 50 % Schwefelsäure; Stromconcentration 120 A pro Liter; Kathodenfläche 10 qdm pro Liter, Temperatur — 2^0 bis + 1^0; anfängliche Stromausbeute 8 %, Versuchsdauer 6 Stunden, Wasserstoffverbrauch für 10 g Strychnin 1370 ccm, während die Gleichung

$$C_{21}C_{22}O_2N_2 + 4\,H = C_{21}H_{26}O_2N_2$$

1329 ccm verlangt.

2. Dieselben Bedingungen wie bei 1 ausser der Temperatur. Diese betrug 22 bis 25^0. Anfänglicher Nutzeffekt 25 %, Versuchsdauer 3 Stunden, Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz 1240 ccm.

3. Temperatur 35 bis 43^0, im übrigen dieselben Bedingungen wie bei 1. Anfänglicher Nutzeffekt 35 %, Versuchsdauer 2 Stunden, Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz 1240 ccm.

Aus den Reduktionsflüssigkeiten wurde nach dem von *Tafel* angegebenen Verfahren[2]) das Strychnidin gewonnen und durch Wägung seine Menge bestimmt, das Tetrahydrostrychnin aber wurde mit doppelt normaler Schwefelsäure unter Anwendung

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2216 (1900).
[2]) Ann. d. Chem. **301**, 303.

von Methylorange als Indikator titrirt. Aus 2 g Strychnin ergeben sich so aus den 3 Versuchen folgende Mengen der Reduktionsprodukte:

1.	Temperatur	-2^0 bis $+1^0$	1.35 g Tetrahydrostrychnin	0.38 g Strychnidin
2.	„	22^0 „ 25^0	1.08 g „	— „
3.	„	35^0 „ 43^0	0.95 g „	0.80 g „

Reduktion des Brucins.

Versuche im geschlossenen Apparat.

Bei der gewöhnlichen Temperatur löst sich von dem krystallisirten Brucin 1 Teil in etwa 4 Teilen 50 % Schwefelsäure Es wurden zunächst wieder wie beim Strychnin einige Versuche im geschlossenen Apparat bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

1. Concentration des Brucins 100 g pro Liter; Kathodenflüssigkeit 50 % Schwefelsäure; Stromconcentration 120 A pro Liter; Kathodenfläche 10 qdm pro Liter. Temperatur 30 bis 42^0; anfängliche Stromausbeute 30 %; Versuchsdauer 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz 975 ccm, während die Gleichung

$$C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4\,H = C_{23}H_{30}O_4N_2$$

960 ccm verlangt.

2. Concentration des Brucins 250 g pro Liter, sonst dieselben Bedingungen wie bei 1. Temperatur 12 bis 15^0; anfänglicher Nutzeffekt 17 %; Versuchsdauer 7 Stunden; Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz 950 ccm.

Die Reduktion geht also bei höherer Temperatur bedeutend rascher vor sich als bei niederer. Trotzdem wurde aber bei der Reduktion des Brucins in grösserem Maassstabe möglichst niedere Temperatur (unter 15^0) gewählt, da sich sonst aus den Reduktionsprodukten keine krystallisirten Körper gewinnen lassen. Diese Reduktion einer grösseren Menge Brucin wurde in einem

Apparate ausgeführt, der so gebaut war, dass die Stromconcentration und die Concentration des Brucins dieselben waren wie bei Versuch 2 im kleinen geschlossenen Apparate. Es wurde dann bei einer Temperatur von etwa 15⁰ ebenfalls 7 Stunden reduzirt.

Der Reduktionsapparat bestand aus einem Bleibecher von 70 mm lichter Weite und 100 mm Höhe, der vor dem Versuch „präparirt" worden war und als Kathode diente.[1]) In ihm stand eine Thonzelle von 50 mm äusserem Durchmesser, in welche ein Bleicylinder hing, der durch laufendes Wasser von innen gekühlt werden konnte und der bei der Reduktion als Anode diente. Der ganze Apparat war während der Reduktion von einer Kältemischung umgeben. Es wurden 25 g krystallisirtes Brucin reduzirt die in 100 ccm einer 50 % Schwefelsäure gelöst waren. Die Stromstärke betrug 12 A.

$$\text{Tetrahydrobrucin } [C_{20}H_{20}(OCN_3)_2ON]\begin{cases} CN_2OH \\ NH \end{cases}$$

Die bei der Reduktion erhaltene Flüssigkeit wurde filtrirt und durch Nachspülen mit Wasser auf ungefähr 200 ccm gebracht. Sie wurde dann unter Abkühlung mit concentrirtem wässrigen Ammoniak übersättigt, und dabei fiel ein amorpher, rötlich gefärbter Niederschlag aus, der sich leicht in Chloroform löste. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Chloroformlösung gab beim Verdampfen des Chloroforms einen syrupartigen Rückstand von fast schwarzer Farbe. Denselben löste ich nunmehr in Methylalkohol, dampfte abermals auf dem Wasserbade ein bis wieder ein zähflüssiger Rückstand blieb, der aber nunmehr bereits teilweise krystalllinisch war, und wiederholte dieselbe Manipulation, dies zweite mal aber nur unter Abdampfen eines Teiles des Methylalkohols. Die zurückbleibende Lösung wurde im verschlossenen Kolben langsam erkalten lassen, und das Tetrahydro-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2223. 1900).

brucin krystallisirte dann in gelben Krystalldrusen aus. Durch mehrmaliges rasches Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol konnte es farblos erhalten werden. Die Ausbeute betrug dabei ungefähr ein Drittel des Gewichts vom angewandten Brucin. Durch weiteres teilweises Eindampfen der zum Teil dunkelrot gefärbten Mutterlaugen erhält man noch ein wenig Tetrahydrobrucin, in der Hauptsache aber bleibt ein harziger Rückstand von braunroter Farbe, aus dem sich kein krystallisirter Körper mehr gewinnen lässt. Und zwar ist dieser amorphe Rückstand umso bedeutender und damit die Ausbeute an Tetrahydrobrucin desto schlechter, je mehr man den Lösungen Gelegenheit bietet, sich an der Luft zu oxydiren. Man muss deshalb alle Arbeiten möglichst rasch ausführen. —

Das aus Methylalkohol umkrystallisirte Brucin wurde zwischen Papier getrocknet und verlor dann im Vacuum über Schwefelsäure nicht merklich an Gewicht.

0.2666 g Substanz: 0.6837 g CO_2, 0.1823 g H_2O
0.2632 g „ : 0.6727 g „ 0.1784 g „
0.1554 g „ : 9,45 ccm N (18°, 756 mm)

$C_{23}H_{30}O_4N_2$.	Ber. C 69.35	H 7.54	N 7.03
	Gef. „ 69.94	„ 7.60	„ 6.99
	69.70	„ 7.53.	

Im evacuirten Capillarrohr [1]) erhitzt, beginnt das Tetrahydrobrucin bei 185° unter Wasserabspaltung sich zu zersetzen und schmilzt bei 200 bis 201° zu einer klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit.

Löslichkeit: In Wasser ist das Tetrahydrobrucin sehr schwer löslich; dementsprechend wird es aus der Lösung seiner Salze durch Alkalien oder Ammoniak als weisse amorphe Masse gefüllt. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus stark, auf Curcuma deutlich alkalisch.

---

[1]) Ann. d. Chem. 301, 305.

Leicht löst sich die Base in kaltem Benzol und Chloroform, etwas schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Methylalkohol, Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten der Methylalkohol. Kochend löst er ungefähr ein Zehntel seines Gewichts Tetrahydrobrucin auf, und beim Erkalten krystallisirt dieses in zu Drusen vereinigten Nädelchen aus, die unter dem Mikroskop als dünne, langgestreckte Blättchen erscheinen.

Salze des Tetrahydrobrucins.

Das Tetrahydrobrucin bildet 2 Reihen von Salzen. Diejenigen mit einem Äquivalent Säure sind ziemlich beständig und reagiren neutral, während die mit zwei Äquivalenten stark sauer reagiren und leicht einen Teil ihrer Säure verlieren. Fast alle aber sind ausgezeichnet durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser und werden daher am besten in alkoholischer Lösung gewonnen.

Monorchlorhydrat: Die Base wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der auf ein Äquivalent berechneten Menge alkoholischer Salzsäure versetzt. Dabei färbte sich die Flüssigkeit grün, und es fiel ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe war auch in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich (1 Teil in 20 Teilen) und krystallisirte daraus in farblosen, dünnen und langen Blättchen.

0.2712 g Substanz: 0.0890 g AgCl.
$C_{23}H_{30}O_4N_2,HCl$. Ber. 8.17. Gef. 8.11.

Platinchlorid fällt aus der verdünnten wässrigen Lösung des Chlorhydrats einen schwach gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen zersetzt; Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen zu einem Harz zusammenschmilzt. Auch Pikrinsäure liefert, selbst bei grosser Verdünnung, einen ebenfalls amorphen, beim Erwärmen verharzenden Niederschlag.

S u l f a t: Die Base löst sich in einem Äquivalent warmer 20 % Schwefelsäure auf, und beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in feinen Nädelchen. Es ist in warmem Alkohol und auch schon in kaltem Wasser leicht löslich.

D i c h l o r h y d r a t: Leitet man in die methylalkoholische Lösung des Tetrahydrobrucins überschüssigen, getrockneten Chlorwasserstoff, so fällt das Dichlorhydrat etwas grünlich gefärbt aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es farblos, es färbt sich jedoch an der Luft, besonders in feuchtem Zustande, wieder grün. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und scheint dabei etwas Salzsäure verloren zu haben.

0.1805 g Substanz: 0.1027 AgCl.

$C_{23}H_{30}O_4N_2$, 2 HCl. Ber. Cl 15.08 Gef. Cl 14.07.

Verhalten des Tetrahydrobrucins gegen salpetrige Säure.

Lässt man salpetrige Säure auf Tetrahydrobrucin einwirken, so erhält man kein Nitrosamin, vielmehr entsteht ein Körper, der die Liebermann'sche Farbenreaktion auf Nitrosamine nicht giebt und nach der Analyse als ein Oxydations- oder Condensationsprodukt des Tetrahydrobrucins angesehen werden muss.

1 g Tetrahydrobrucin wurde in 5 ccm Salzsäure, enthaltend 0.46 mg Chlorwasserstoff gelöst, in Eiswasser gekühlt und allmählich unter Vermeidung jeder Erwärmung mit 0.42 g Natriumnitrit, in 4 ccm Wasser gelöst, versetzt. Die Lösung färbte sich zunächst dunkelgrün, nach kurzem Stehen aber dunkelrotbraun. Es schied sich auch bei längerem Stehen kein fester Körper aus. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit Natriumcarbonatlösung vorsichtig neutralisirt, wobei intensive Rotfärbung eintrat, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei ging die rote Substanz zum grössten Teile in das Chloroform über. Diese Chloroformlösung wurde nun mit Kaliumcarbonat getrocknet, etwas abgedampft und in einer

Ätheratmosphäre stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisirten kleine dunkelrote Krystalle aus, welche, wie oben erwähnt, die Liebermann'sche Farbenreaktion auf Nitrosamine nicht gaben. Sie wurden mit Äther gewaschen, dann zwischen Papier und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Der Stickstoffgehalt ergab sich sehr annähernd gleich dem des Tetrahydrobrucins.

0.1732 g Substanz: 10.9 ccm N (24^0, 748 mm)

$C_{23}H_{30}O_4N_2$. Ber. N 7.03 Gef. N 7.00.

Das Nitrosamin, $C_{23}H_{29}O_4N_2NO$ würde 9.38 N verlangen.

Brucidin

$$[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown N \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde folgendermaassen verfahren: 4 g getrocknetes Tetrahydrobrucin wurden in einem Destillationskölbchen im Wasserstoffstrome durch ein Ölbad erhitzt. Bei 208 bis 209^0 begann die Substanz zu schmelzen, und gleichzeitig setzte eine geringe Gasentwickelung ein. Ich steigerte nunmehr die Temperatur noch weiter auf 215 his 220^0 und liess sie etwa 40 Minuten lang auf dieser Höhe, bis die Blasenentwicklung vollkommen vorüber war. An den kälteren Teilen des Apparates hatte sich dann ein wenig Wasser verdichtet.

Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten, krystallinischen Masse. Sie wurde aus warmem Essigester umkrystallisirt und zwischen Papier getrocknet. Sie verlor dann im Vacuum über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht.

0.2193 g Substanz: 0.5767 g CO_2, 0.1453 g N_2O

0.1465 „ „ 9.4 ccm N (19^0 753 mm)

$C_{23}H_{28}O_3N_2$:	Ber.	C 72.63	H 7.37	N 7.37
	Gef.	C 71.83	„ 7.36	„ 7.35.

Im evacuirten Capillarrohr erhitzt, färbt sich das Brucidin gegen 195^0 etwas braun und schmilzt bei 198^0 zu einer gelbbraunen klaren Flüssigkeit.

Löslichkeit: Die Löslichkeitsverhältnisse des Brucidins sind sehr ähnlich denen des Tetrahydrobrucins. In kochendem Wasser löst sich die Base schwer, doch in merklicher Menge, und beim Erkalten krystallisirt es aus dieser Lösung in geringer Menge wieder aus. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus noch eben merklich, auf Curcuma nicht mehr alkalisch; das Brucidin ist also eine viel schwächere Base als das Tetrahydrobrucin.

Leicht wird das Brucidin aufgenommen von kaltem Benzol und Chloroform, etwas schwerer von absolutem Alkohol, noch schwerer von Methylalkohol, Aceton und Essigäther, sehr schwer endlich von Äther.

Die Neigung zum Krystallisiren ist beim Brucidin jedoch etwas grösser als beim Tetrahydrobrucin. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren der Essigäther, von welchem beim Kochen etwa 20 Teile zur Lösung nötig sind. Beim Erkalten krystallisirt dann die Base in warzenförmig vereinigten, seidenglänzenden Nädelchen aus.

Monochlorhydrat des Brucidins: Dieses Salz wurde so dargestellt wie das entsprechende des Tetrahydrobrucins. Es ist auch dem Monochlorhydrat desselben ganz ähnlich.

0.2182 g Substanz: 0.0759 g AgCl.

$C_{23}H_{28}O_3N_2.HCl$. Ber. Cl 8.52 Gef. Cl 8.60.

Farbenreaktionen des Brucidins und Tetrahydrobrucins.

Tetrahydrobrucin und Brucidin geben in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, salpetrige Säure und Eisenchlorid, intensive Färbungen, wie dies auch am Tetrahydrostrychnin und Strychnidin beobachtet worden ist. Während aber diese zwei Körper durch ihre Farbenreaktionen scharf von einander unterschieden werden konnten, ist dies bei den Brucinderivaten nur in untergeordneter Weise der Fall.

Concentrirte Lösungen beider Reduktionsprodukte in verdünnter Säure geben gleichmässig mit den genannten Oxydations-

mitteln eine intensiv olivengrüne Färbung, die allmählich in rotbraun übergeht.

Stellt man aber aus beiden Körpern sehr verdünnte Lösungen mit ganz geringem Säureüberschuss dar, so lassen sich Unterschiede, allerdings nur gradueller Art erkennen. Tetrahydrabrucin liefert dann z. B. mit Eisenchlorid sofort eine olivengrüne Färbung, während die Brucidinlösung im ersten Moment farblos bleibt, sich aber dann rasch ebenso grün färbt. Einen ähnlich geringen Unterschied zeigen die beiden Körper gegen Natriumnitrit: Eine sehr verdünnte Lösung des Brucidins in Wasser mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure bleibt bei Zugabe eines Tropfens Natriumnitritlösung zunächst farblos und färbt sich nur langsam schwach gelb, während eine entsprechende Lösung des Tetrahydrobrucins sich im ersten Moment grün und dann sofort gelb färbt. In etwas concentrirterer Lösung zeigt auch das Brucidin dasselbe Verhalten, jedoch ist die Färbung lange nicht so intensiv wie beim Tetrahydrobrucin. Bei noch concentrirteren Lösungen verschwindet dann der Unterschied der beiden Körper immer mehr.

Ein deutlicher Unterschied lässt sich jedoch auch dann noch erkennen, wenn man mit Natriumcarbonat übersättigt, wobei in beiden Fällen eine Rotfärbung eintritt, und mit Chloroform ausschüttelt. Dabei geht nämlich die rote Farbe des Tetrahydrobrucins vollständig in das Chloroform über, sodass die die wässrige Lösung farblos erscheint, während beim Brucidin des Chloroform sich nur schwach rot färt und die Hauptmenge des Farbstoffes in der wässrigen Lösung zurückbleibt.

Von concentrirter Schwefelsäure werden sowohl Brucidin als Tetrahydrobrucin in der Kälte zu farblosen Lösungen gelöst, die sich beim Erhitzen intensiv olivengrün und dann dunkelbraun färben.

Lebenslauf.

Ich, Kamillo Kurt Naumann, Sohn des weil. Fabrikbesitzers Franz Naumann und dessen Ehefrau Selma, geb. Heinke, bin geboren am 5. Februar 1881 zu Plottendorf (Sachsen-Altenburg) und bin evangelischer Confession.

Ich besuchte das Realgymnasium zu Altenburg und verliess es mit dem Zeugnis für Ober-Sekunda, um dann in die chemische Abteilung der Königl. Gewerbe-Akademie zu Chemnitz einzutreten. Nach Absolvirung derselben liess ich mich im Herbst 1900 an der Universität zu Würzburg immatrikuliren und arbeitete nach Ablegung des Verbandsexamens unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Tafel, während der letzten 2 Semester als Assistent.

Während meines Studiums besuchte ich die Collegs und Praktika der Herren Professoren und Docenten Dr. Beckenkamp, Dr. Des Coudres, Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Reitzenstein, Dr. Seitz, Dr. Schell, Dr. Schenk, Dr. Tafel, Dr. Wien, und Dr. W. Wislicenus. Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank!